Untersuchungen über Wasserstoffpersulfid.

Von der

Königl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD
LUGD BAT
BIBL

Vorgelegt von

Fritz Höhn

aus Altenplos (Oberfranken).

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1908.

Berlin 1909.

Buchdruckerei A. W. Schade
Schulzendorferstr. 26.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0093

I. Teil.

Über Wasserstoffpersulfide.

Als »**Wasserstoffpersulfid**« bezeichnet man die aus Polysulfidlösungen mit überschüssiger Säure entstehenden, öligen, leicht in Schwefel und Schwefelwasserstoff zerfallenden Produkte von verschiedenen großem Schwefelgehalt. Ein einheitliches Polysulfid des Wasserstoffs konnte bis jetzt nicht erhalten werden. — Ich hatte ursprünglich die Absicht, eine von Hrn. Dr. Bloch gefundene Reaktion, die Bildung von Dithiocarbonsäuren aus Aldehyden und Wasserstoffpersulfid, auszubauen und mich mit der Untersuchung des letzteren nur so weit zu beschäftigen, daß ich zu meinen Kondensationsversuchen ein Produkt von bekannter und möglichst konstanter Zusammensetzung zur Verfügung hatte. Zu einer eingehenden Beschäftigung mit dem Wasserstoffpersulfid wurde ich dann vor allem durch verschiedene Widersprüche in der vorliegenden Literatur geführt.

Im Folgenden sei zunächst ein kurzer Abriß der Geschichte dieses Körpers gegeben.

Das Wasserstoffpersulfid ist älter als das Wasserstoffsuperoxyd. Scheele[1]) entdeckte es im Jahre 1777 im Laufe seiner Arbeiten über die Phlogistierung des Schwefels; er schreibt: »Gießt man zu einer Schwefelauflösung in Alkali viel Säure auf einmal, so entstehet weniger stinkende Luft, und man wird ein dünnes Öl in dieser Mischung gewahr; doch dieses Öl hält sich nicht beständig flüssig, sondern wird in freyer Luft bald dick und hart. Es scheinet, daß die viele Säure das Alkali zu geschwinde raubet, und da alsdann keine, oder nur eine geringe Dekomposition des Schwefels möglich ist, so erhält die Hitze hier zu wenig Phlogiston, um den schweren Schwefel in einen luftähnlichen Dunst auszudehnen; es ist nur bloß der Anfang dazu gemacht; es entstehet ein Öl.« Die kurze Notiz zeigt, daß Scheele sich schon über die Hauptbedingung bei der Bildung des Wasserstoffpersulfids, den Säureüberschuß, im klaren war. Nach Scheele

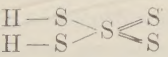
[1]) Von der Luft und dem Feuer, S. 153. Ausgabe von Hermbstädt (Berlin 1793), S. 242.

befaßten sich Berthollet[1]) und Berzelius mit der Untersuchung dieses Körpers. Letzterer gibt in seinem Lehrbuch[2]) schon eine recht gute Vorschrift für die Darstellung, nämlich Eintropfenlassen einer konzentrierten Lösung von »Schwefelkalium« (dargestellt durch Schmelzen von Pottasche mit überschüssigem Schwefel) in verdünnte Salzsäure. Aus der Beständigkeit in saurem und Unbeständigkeit in alkalischem Medium schloß er auf Analogie mit dem Wasserstoffsuperoxyd; für die Zusammensetzung hielt er jedoch die Formel H_2S_5 oder einen höheren Schwefelgehalt für möglich. Eine ziemlich erschöpfende Arbeit lieferte dann der Entdecker des Wasserstoffsuperoxyds, Thénard[3]). Er verwendete zur Darstellung eine durch längeres Kochen von Kalk mit überschüssigem Schwefel erhaltene Lösung; dabei erhielt er das Wasserstoffpersulfid in verschiedener Dichte und Konsistenz, bald leichtflüssig wie ein ätherisches, bald schwerflüssig wie ein fettes Öl, was er ganz richtig mit dem mehr oder minder hohen Schwefelgehalt in Verbindung brachte. Die Zusammensetzung des Körpers bestimmte er in der Weise, daß er eine in einem Glaskügelchen abgewogene Menge über Quecksilber in ein einseitig geschlossenes Glasrohr brachte, durch Erhitzen zersetzte und das Volumen des entstandenen Schwefelwasserstoffs maß. Obwohl er nun bei allen Analysen mehr als 4 Atome elementar abgeschiedenen Schwefel auf ein Molekül Schwefelwasserstoff erhielt — seine Resultate würden die Formel H_2S_7 bis H_2S_9 ergeben —, hielt er es doch für wahrscheinlich, daß er die Verbindung H_2S_2, mit Schwefel verunreinigt, in Händen hätte und resumierte auch seine Versuche über die Reaktionen des Körpers dahin, daß das Verhalten des Wasserstoffpersulfids dem des Wasserstoffsuperoxyds völlig analog sei, besonders bezüglich seiner Zersetzung durch Körper, die sich selbst dabei nicht verändern. Gegen diese Schlußfolgerung wandte sich Liebig[4]) in einer scharfen Kritik der Arbeit Thénards. Er wies darauf hin, daß bei der Darstellung nach Thénard neben dem Calciumpolysulfid auch Thiosulfat entsteht, dessen Zersetzung durch die Säure die Bildung eines ungleichmäßig zusammengesetzten Produkts bewirkt, und stellte das Wasserstoffpersulfid aus einer Polysulfidlösung dar, die durch Kochen einer wäßrigen Lösung von geschmolzener Schwefelleber mit Schwefel erhalten worden war. Seine Versuche ergaben jedoch anscheinend nur ein unreines, von Wasser schwer zu befreiendes Produkt, da er

[1]) Ann. d. Chimie **25**, 248 [1798].
[2]) I. **2**, 643.
[3]) Ann. d. Chimie **48**, 79; Übersetzung in Lieb. Ann. **2**, 11.
[4]) Lieb. Ann. **2**, 27.

aus der Zersetzung seines Präparats mit wasserfreiem Calciumchlorid (Bildung von krystallisiertem, also wasserhaltigem Calciumchlorid) auf einen Wassergehalt der Verbindung schloß. Diese Ansicht widerrief er jedoch später gelegentlich eines Referats über eine Arbeit von Kamp[1]), der die Zersetzung von Wasserstoffpersulfid in einem zugeschmolzenen Rohre zur Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff benutzt hatte. Liebig gibt dabei für die Darstellung eine der Thénardschen ähnliche Vorschrift: »Man kocht gleiche Teile Kalk und Schwefelblumen mit 16 Teilen Wasser in einem eisernen Gefäß, filtriert und gießt die Lösung des Schwefelcalciums in ihr halbes Volumen rauchender Salzsäure, die man mit der Hälfte Wasser verdünnt hat; dies darf nicht tropfenweise nach und nach, sondern muß auf einmal geschehen. Eine Erklärung für diese in Widerspruch zu den Angaben von Berzelius und Thénard stehende Vorschrift, daß die Polysulfidlösung auf einmal zersetzt werden muß, gibt Liebig nicht.

Im Jahre 1855 fand dann Schönbein[2]), daß sich Wasserstoffpersulfid in seiner Einwirkung auf Indigolösung der unterschwefligen Säure ähnlich verhält; später[3]) verwendete er das Verhalten einer durch Wasserstoffpersulfid entfärbten Indigolösung gegen Oxydationsmittel usw. als Kriterium für den Eintritt einer Reaktion (Wiedererscheinen der blauen Farbe oder Farblosbleiben der Lösung). Drechsel[4]) untersuchte 1871 das Kaliumpentasulfid und stellte aus diesem auch Wasserstoffpersulfid dar, aus dessen stürmischer Einwirkung auf alkoholische Kaliumsulfidlösung er auf stark saure Natur und eine der Schwefelsäure analoge Formel



schloß. Da sein Wasserstoffpersulfid nach seinen Angaben in Benzol und Chloroform unlöslich war, kann er, wie später gezeigt werden wird, nur ein sehr stark mit Schwefel verunreinigtes Produkt in Händen gehabt haben. Analytische Daten führt er nicht an. Später sprach Geuther[5]) in einer Arbeit über die Konstitution der Polysulfide und Polyoxyde die Behauptung aus, daß die Zusammensetzung des Wasserstoffpersulfids nicht H_2S_5 sei, sondern daß Produkte von

[1]) Lieb. Ann. **18**, 170.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **66**, 270.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **92**, 145.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **4**, 20.
[5]) Lieb. Ann. **224**, 201.

einem dieser Formel entsprechendem Schwefelgehalt Gemische eines niedrigeren Wasserstoffpolysulfids mit Schwefel seien. Eine teilweise experimentelle Bestätigung dieser Ansicht, nämlich, daß mindestens ein niedrigeres Polysulfid des Wasserstoffs existiert, erbrachte Sabatier[1]).

Sabatier stellte das Wasserstoffpersulfid durch Einlaufenlassen einer Calciumpolysulfidlösung in konzentrierte Salzsäure bei -10^0 dar und unterwarf das Produkt der Destillation in einem Vakuum von 40—100 mm unter Kühlung der Vorlage mit Eis-Kochsalz-Kältemischung. Dabei zersetzte sich allerdings der weitaus größte Teil in Schwefel und Schwefelwasserstoff, es gelang ihm aber doch, analysierbare Mengen eines leichtflüssigen, äußerst zersetzlichen Destillats zu erhalten, dessen Zusammensetzung zwischen den Formeln H_2S_2 und H_2S_3 lag. Er schloß daraus, daß für reines Wasserstoffpersulfid die Formel H_2S_2 am wahrscheinlichsten sei, und daß der höhere Schwefelgehalt des Destillats von einer partiellen Zersetzung während der Operation oder von mit übergerissenem Schwefeldampf herrühre. Ferner wies er nach, daß ein Gehalt des Wasserstoffpersulfids an seinen Zersetzungsprodukten Schwefelwasserstoff und Schwefel seine Beständigkeit erhöht. In Bezug auf die Einwirkung von Körpern auf Wasserstoffpersulfid unterschied er vier Gruppen:

1. Körper, die keinen merklichen Einfluß auf das Wasserstoffpersulfid ausüben, wie trockne Luft oder trockner Wasserstoff innerhalb gewisser Grenzen (leitet man einen inerten Gasstrom durch Wasserstoffpersulfid, so erfolgt durch Wegführung des konservierenden Schwefelwasserstoffs Beschleunigung der Zersetzung), Säuren, besonders konzentrierte Salzsäure; die konservierende Wirkung der letzteren beruht auf der Verhütung der Berührung mit Alkalien.

2. Körper, die das Wasserstoffpersulfid ohne Zersetzung lösen: Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, die Petroleumöle; Chloroform, besonders auch Schwefelkohlenstoff.

3. Körper, die auf den Schwefelwasserstoff oder Schwefel eine physikalische oder chemische Wirkung ausüben (also durch Absorption usw. eines der Zersetzungsprodukte oder beider die Zersetzungsgeschwindigkeit steigern). Hierher gehören festes oder gelöstes Jod und Kaliumpermanganat, die nur langsam wirken, wahrscheinlich durch Wegnahme des Schwefelwasserstoffs; Brom und konzentrierte Salpetersäure, die sehr energisch wirken, weil sie sowohl Schwefelwasserstoff als auch Schwefel zerstören; ferner an den Gefäßwänden

[1]) Compt. rend. **100**, 1346 u. 1585; Bull. (2) **44**, 169.

sitzende Staubteilchen, die die Entbindung von gelöstem Schwefelwasserstoff begünstigen, und poröse Körper, die Gase unter Temperaturerhöhung absorbieren, wie Holzkohle und Platinschwamm.

4. Körper, die mit dem Wasserstoffpersulfid eine intermediäre, unbeständige Verbindung geben; hierher gehören vor allem die Alkalien, alkalischen Erden und ihre Sulfide. Wenn man mit sehr kalten und konzentrierten Flüssigkeiten arbeitet, bilden sich merkliche Spuren von Verbindungen der Alkalisulfide mit Wasserstoffpersulfid. Dieser Klasse reihen sich an Wasser, Alkohole und Äther, ferner Essigester.

Merkwürdigerweise fand die gediegene Arbeit Sabatiers verhältnismäßig wenig Beachtung, während das Gegenteil bei einer 1888 erschienenen Publikation von Rebs[1]) der Fall war. Dieser verwendete zur Darstellung des Wasserstoffpersulfids Polysulfidlösungen des Natriums, Kaliums und Bariums, die durch Lösen der auf Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfid berechneten Schwefelmengen in alkoholischen Sulfidlösungen hergestellt worden waren. Er erhielt in allen Fällen Wasserstoffpersulfide, deren Zusammensetzung mehr oder minder annähernd der Formel H_2S_5 entsprach. Obwohl das Verhältnis des beim Erhitzen als Schwefelwasserstoff abgespaltenen Schwefels zum zurückbleibenden von 1:3.7 bis 1:4.7, also um ein volles Atom Schwefel schwankt, und Rebs kein Kriterium für die Einheitlichkeit seiner Präparate hatte, nimmt er als sicher an, daß er in allen Fällen dieselbe Verbindung H_2S_5 erhalten hätte. — Durch diese Arbeit, die vorläufig die letzte über das Wasserstoffpersulfid geblieben ist, ging die Formel H_2S_5 als die wahrscheinlichste in die meisten Lehrbücher über.

Schon bedeutend früher (1868) hatte indes A. W. Hofmann[2]) versucht, die Konstitution des Wasserstoffpersulfids durch Untersuchung eines Derivats zu ermitteln. Er erhielt durch Einwirkung von alkoholischem gelbem Schwefelammonium auf eine kaltgesättigte alkoholische Strychninlösung eine gut krystallisierende, beständige Verbindung, aus der sich mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Wasser Wasserstoffpersulfid abscheiden ließ. Die Analyse dieser Strychninverbindung führte ihn zur Aufstellung der Formel H_2S_3 für das Wasserstoffpersulfid. — Dagegen schloß E. Schmidt[3]) aus der Zusammensetzung von Strychnin- und Brucinverbindungen, die er in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff bei Luftzutritt erhielt,

---

[1]) Lieb. Ann. **246**, 356.

[2]) Ber. **1**, 81.

[3]) Ber. **8**, 1267; Lieb. Ann. **180**, 288.

auf die Formel H_2S_2. — Zur Aufklärung dieser unterschiedlichen Resultate unternahm A. W. Hofmann[1]) eine Untersuchung mit dem besonderen Zweck, das Verhältnis von Persulfidwasserstoff:Persulfidschwefel in der Strychninverbindung aufzuklären. Er bewies, daß die nach beiden Methoden (mit Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff) dargestellten Strychninverbindungen identisch sind und daß sich in ihrem Wasserstoffpersulfid Wasserstoff und Schwefefel weder im Verhältnis $H_2:S_3$ noch $H_2:S_2$ befinden. Es kommen vielmehr auf 2 Atome Wasserstoff 6 Atome Schwefel. — Das gleiche Verhältnis $H_2:S_6$ fand dann E Schmidt[2]) für die Brucinverbindungen. — Aus der Strychninverbindung abgeschiedenes, sowie aus Calciumpolysulfidlösung dargestelltes Wasserstoffpersulfid hat noch Ramsay[3]) untersucht; er vermochte indes kein neues Material zur Feststellung der Zusammensetzung beizubringen. Übrigens gibt er an, daß Wasserstoffpersulfid auch bei vermindertem Druck nicht destillierbar sei.

Für das Wasserstoffpersulfid sind also bis jetzt die Formeln H_2S_2, H_2S_3 (widerrufen), H_2S_5 und H_2S_6 aufgestellt worden, ohne daß eine dieser Verbindungen rein erhalten worden wäre. Als wahrscheinlich erwiesen ist bis jetzt nur die Existenz des Wasserstoffdisulfids (durch Sabatier, l. c.). Die Darstellung organischer Derivate des Wasserstoffhexasulfids ist selbstverständlich kein Beweis für die Existenz dieser Verbindung in freiem Zustand.

Ueber das rohe Wasserstoffpersulfid.

Es erscheint von vornherein am wahrscheinlichsten, daß, wenn analog den Alkalipolysulfiden verschiedene Wasserstoffpolysulfide H_2S_2, H_2S_3 usw. existieren würden, diese am einfachsten durch möglichst vorsichtige Zersetzung der entsprechenden Alkalipolysulfide mit Säure entstünden, also H_2S_2 aus K_2S_2 oder Na_2S_2, H_2S_3 aus Na_2S_3 usw.

Auf dem Gebiet der Alkalipolysulfide ist in neuerer Zeit besonders durch Küster[4]) Klarheit geschaffen worden. Von seinen Resultaten kommt hier vor allem Folgendes in Betracht:

---

[1]) Ber. **10**, 1087.
[2]) Ber. **10**, 1289.
[3]) Journ. of the Chem. Soc. **27**, 857.
[4]) Küster und Heberlein, Ztschr. f. anorg. Chem **43**, 53.
Küster, Ztschr. f. anorg. Chem. **44**, 431.
Küster und Koelicher, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 113.

»Die Löslichkeit des Schwefels in Schwefelnatriumlösung ist von der Temperatur zwischen 0 und 50° nahezu unabhängig, sie wird mit steigender Temperatur ein klein wenig kleiner.

Die Löslichkeit des Schwefels in Schwefelnatriumlösung ist in hohem Grad abhängig von der Verdünnung der letzteren. Sie ist am größten in der $^1/_{16}$-*n*. Lösung, wo die Zusammensetzung der Lösung der Formel $Na_2S_{5.24}$ entspricht.

Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß in den Lösungen nicht einheitliche Verbindungen vorhanden sind, daß vielmehr komplizierte Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Stoffen bestehen, von denen sich das Tetrasulfid durch ganz besondere Beständigkeit auszeichnet.

Sämtliche Sulfide und Polysulfide sind in wässriger Lösung stark hydrolysiert. Die Hydrolyse geht in regelmäßiger Weise zurück, wenn der Schwefelgehalt der Lösungen steigt. Hydrolyse in $^1/_{10}$-*n*. Lösung:

$Na_2S = 86.4\,\%$; $Na_2S_2 = 64.6\,\%$; $Na_2S_3 = 37.6\,\%$;
$Na_2S_4 = 11.8\,\%$; $Na_2S_{5.22} = 5.7\,\%$; $NaSH = 0.15\,\%$.«

Hiernach ist die Darstellung von wäßrigen Lösungen einheitlicher Alkalipolysulfide aus Monosulfiden und Schwefel nicht möglich, und es erscheint die Bildung einheitlicher Wasserstoffpolysulfide durch Zersetzung derartiger komplizierter Gemische mit Säuren sehr unwahrscheinlich. Der für die Darstellung dieser Verbindungen einzuschlagende Weg ist also die Fraktionierung der aus Alkalipolysulfiden mit Säuren entstehenden, wahrscheinlich Gemische darstellenden Produkte, die im Folgenden als rohes Wasserstoffpersulfid bezeichnet sind. — Die Ausbeute an rohem Wasserstoffpersulfid wächst mit steigendem Schwefelgehalt der aus Alkalimonosulfid und Schwefel dargestellten Laugen. Rebs erklärte dies durch die Annahme, daß die niederen Polysulfide mit Salzsäure nicht die entsprechenden Wasserstoffpersulfide, sondern H_2S_5 und H_2S liefern:

$$4\,K_2S_2 + 8\,HCl = H_2S_5 + 3\,H_2S + 8\,KCl \text{ usw.}$$

Eine bessere Erklärung findet diese Tatsache in der mit steigendem Schwefelgehalt der Alkalipolysulfide progressiv abnehmenden Hydrolyse (s. o.). Man wird also, wenn man störende Nebenreaktionen möglichst vermeiden will, ein möglichst schwefelreiches Alkalipolysulfid verwenden. Das von mir als Ausgangsprodukt gewählte Natriumsulfid nimmt nach Küster ein Maximum von Schwefel erst in sehr verdünnter Lösung auf ($^1/_{16}$-*n*., s. o.). Für die Darstellung größerer Mengen Wasserstoffpersulfid verbietet sich aber eine derartige Verdünnung durch die nicht zu bewältigenden Flüssigkeitsmengen und die Langsamkeit der Schwefelaufnahme, ganz abgesehen von der

Hydrolyse. Ein sehr geeignetes Ausgangsprodukt erhielt ich durch Erwärmen von überschüssigem Schwefel mit im Krystallwasser geschmolzenem Natriumsulfid ($Na_2S.9H_2O$) auf dem Wasserbad; die Zusammensetzung des entstehenden Polysulfids entspricht etwa der Formel $Na_2S_{4.5}$.

Darstellung von Natriumpolysulfidlösung.

500 g des käuflichen, rohen, durch einen geringen Eisengehalt schmutzig grünlichbraun gefärbten Schwefelnatriums ($Na_2S.9H_2O$) werden mit 250 g Schwefelblumen 3 Stunden im Wasserbad unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff (zur Abhaltung des Luftsauerstoffs) erhitzt. Das Schwefelnatrium schmilzt nach kurzem Erhitzen in seinem Krystallwasser und beginnt sogleich Schwefel zu lösen; es entsteht eine dunkelrotbraune Schmelze, die öfter mit dem oben schwimmenden Schwefel durchgeschüttelt wird. Zu der erkalteten Schmelze gibt man ca. 400 ccm Wasser und saugt vom überschüssigen Schwefel und den das Schwefelnatrium verunreinigenden geringen Mengen Schwefeleisen ab. Die Filtration muß möglichst rasch geschehen, da die Flüssigkeit in Berührung mit der Luft sofort Schwefel abzuscheiden beginnt. Das orangebraune Filtrat wird zu 1 l aufgefüllt und gut verschlossen oder unter einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt.

Die von 500 g rohem Schwefelnatrium aufgenommene Schwefelmenge beträgt durchschnittlich 225—230 g. Für die Ueberführung von 500 g reinem $Na_2S.9H_2O$ in Na_2S_5 sind theoretisch 267 g, für die Bildung von Na_2S_4 200 g Schwefel nötig.

Darstellung von Wasserstoffpersulfid.

Bezüglich der Darstellung des Wasserstoffpersulfids stimmen sämtliche bisherige Vorschriften mit Ausnahme der zweiten von Liebig angegebenen darin überein, daß die Polysulfidlösung allmählich in die gut durchgerührte Säure eingetragen wird; in den meisten Fällen wird auch Kühlung der letzteren verlangt. Eine Differenz besteht nur noch hinsichtlich der Konzentration der angewandten Säure; während die meisten Autoren verdünnte Salzsäure (rauchende Salzsäure + $^1/_2$—2-faches Gewicht Wasser) verwendeten, schreibt Sabatier ausdrücklich die Anwendung konzentrierter Salzsäure vor. Es war also zunächst zu ermitteln, welche Säurekonzentration die besten Ergebnisse liefert, und in zweiter Linie die Konzentration der Polysulfidlösung zu variieren, obwohl letztere von vornherein als nebensächlich anzusehen war. Variierung der Temperatur war nicht nötig, da einerseits hohe Temperatur sicher

schädlich ist, andererseits eine Abkühlung der bei größeren Versuchen zu verwendenden Flüssigkeitsmengen unter -10^0 Schwierigkeiten macht. Es wurde deshalb durchweg bei Temperaturen von -10^0 bis ca. -3^0 gearbeitet.

I. Versuch. 200 ccm der auf die oben beschriebene Weise dargestellten, auf 1 l aufgefüllten Natriumpolysulfidlösung (entsprechend 100 g $Na_2S.9H_2O$ + 45 g Schwefel) wurden in 500 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19, in dünnem Strahl unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur der Säure von -7^0 bis -2^0 einlaufen gelassen; dann wurde die Flüssigkeit im Scheidetrichter stehen gelassen, wobei sie sich in eine obere, weiße, milchige Emulsion und einen unten befindlichen, dicken, mit hellgelben Öltröpfchen durchsetzten, weißen Brei schied. Da sich auch bei längerem Stehen aus dem Brei nur sehr wenig öliges Wasserstoffpersulfid absetzte, wurde die ganze Mischung durch vorher mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Asbest gesaugt. In der Saugflasche fand sich dann die saure, fast klare Flüssigkeit und darunter hellgelbes, öliges, leicht abzuscheidendes Wasserstoffpersulfid, während auf der Nutsche eine aus Chlornatrium und etwas Schwefel bestehende Paste zurückblieb, aus der sich durch Chloroform noch etwas Wasserstoffpersulfid extrahieren ließ. Ausbeute: 29 ccm Wasserstoffpersulfid.

II. Versuch. Polysulfidlösung und Temperatur wurden wie bei I gewählt, die 500 ccm Salzsäure (1.19) jedoch mit ca. 500 ccm Eis versetzt. Beim Einlaufen der Polysulfidlösung entstand wieder eine weißliche, gegen Schluß der Operation gelblich werdende Emulsion; beim nachherigen Stehen des Gemisches im Scheidetrichter bildete sich jedoch unten kein Brei, sondern es schied sich direkt gelbes, etwas trübes Wasserstoffpersulfid ab, das sich von der wäßrigen Flüssigkeit leicht abziehen ließ. Zwischen den beiden Schichten fand sich nur eine geringe Menge Schwefel als bräunliches, krümliches Gerinnsel; auch die obere wäßrige Emulsion enthielt nur sehr wenig Schwefel. Ausbeute: 32 ccm Wasserstoffpersulfid.

III. Versuch. Die Bedingungen wurden wie bei I gewählt, nur wurden die 200 ccm Polysulfidlösung mit Wasser auf 500 ccm verdünnt. Es traten dieselben Erscheinungen und Ausbeuteverhältnisse auf wie bei I; also 29 ccm durch Asbest abgesaugtes Wasserstoffpersulfid und auf der Nutsche Natriumchlorid und Schwefel.

IV. Versuch. Angewandt 200 ccm Polysulfidlösung, mit Wasser auf 500 ccm verdünnt, und 500 ccm Salzsäure (1.19), mit 500 ccm Eis versetzt. Genau wie bei II entstanden 32 ccm direkt im Scheidetrichter abscheidbares Wasserstoffpersulfid, während sich zwischen

diesem und der wäßrigen Flüssigkeit eine geringe Menge krümeligen, mißfarbig bräunlichen Schwefelgerinnsels befand.

Untersuchung des rohen Wasserstoffpersulfids.

Das nach I und III dargestellte Wasserstoffpersulfid erschien etwas klarer und eine Spur grünstichiger als das nach II und IV erhaltene. Dies konnte seinen Grund in der Filtration durch Asbest haben, konnte aber auch, wie ich zuerst vermutete, durch einen geringeren Gehalt an gelöstem Schwefel bedingt sein. Es war also zunächst festzustellen, ob das mit konzentrierter Salzsäure dargestellte Wasserstoffpersulfid in seiner Zusammensetzung von dem mit verdünnter Salzsäure erhaltenen abweicht oder nicht.

Das von der wäßrigen Schicht abgezogene Wasserstoffpersulfid ist etwas wasserhaltig. Die Trocknung kann nicht mit wasserfreiem Natriumsulfat erfolgen, da dieses oft stürmische Zersetzung hervorruft. Gut verwendbar ist gepulvertes Zinkchlorid. Wasserfreies Calciumchlorid wirkte in einigen Fällen zersetzend, wahrscheinlich wegen eines geringen Oxyd- oder Oxychloridgehaltes. Am vorteilhaftesten ist die Verwendung von gekörntem Calciumchlorid, das einige Zeit in eine Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas gebracht worden war.

Das spezifische Gewicht des mit konzentrierter Salzsäure dargestellten Wasserstoffpersulfids wurde bei zwei pyknometrischen Bestimmungen (15°) zu 1.684 bezw. 1.682 gefunden. Das mit verdünnter Salzsäure dargestellte Wasserstoffpersulfid hatte $D_{15} = 1.680$ [1]).

Was die Analyse anbetrifft, so ist die Charakterisierung eines Wasserstoffpersulfids durch direkte Schwefelbestimmung von vornherein ausgeschlossen, da geringen Differenzen im Schwefelgehalt große Schwankungen der Zusammensetzung entsprechen. Die Verbindungen H_2S_5 und H_2S_6 würden sich z. B. nur um 0.2 % Schwefel unterscheiden, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	Mol.-Gew.	% H	% S	% H_2S
H_2S_2	66.14	3.05	96.95	51.53
H_2S_3	98.20	2.06	97.94	34.70
H_2S_4	130.26	1.55	98.45	26.16
H_2S_5	162.32	1.24	98.76	21.00
H_2S_6	194.38	1.04	98.96	17.53

[1]) Thénard hatte die Dichte eines »nicht sehr flüssigen« Wasserstoffpersulfids zu 1.769 bestimmt; Rebs fand als Mittel aus mehreren Bestimmungen mittels der Mohrschen Wage die Zahl 1.71.

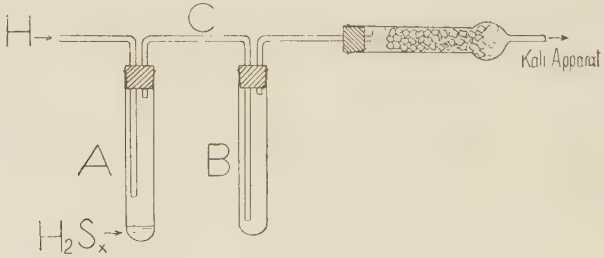
Eine Bestimmung des Wasserstoffs durch Verbrennung bietet auch Schwierigkeiten. Da es wegen der leichten Zersetzlichkeit und des geringen Wasserstoffgehalts zur Vermeidung allzu großer Versuchsfehler nicht angängig ist, mit kleineren Quantitäten als ca. 0.5 g zu arbeiten, ist die völlige Absorption des entstehenden Schwefeldioxyds schwer und macht die Verwendung abnorm weiter, mit Bleichromat beschickter Verbrennungsröhren nötig, die zu jedem Versuch frisch gefüllt werden müssen. Thénard, Rebs und höchst wahrscheinlich auch Sabatier, der darüber nichts Näheres angibt, hatten sich in der Weise geholfen, daß sie das Wasserstoffpersulfid durch Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Schwefel zersetzten und den entstandenen Schwefelwasserstoff maßen bezw. wogen. Die Thénardsche Methode (vergl. S. 6) wandte ich deshalb nicht an, weil das Persulfid zu seiner völligen Zersetzung (s. u.) entweder sehr lange erwärmt oder kurze Zeit bis über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt werden muß. Sehr einfach erscheint die Rebssche Methode; seine Vorschrift lautet:

»Ein dickwandiges Probierröhrchen von etwa 1 cm Durchmesser und 12 cm Länge wurde mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, dessen eine Öffnung mit einer mittels Kautschukschlauch und Glasstöpsel verschließbaren Glasröhre versehen war. In die andere Öffnung des Korkes wurde ein rechtwinklig gebogenes Gasleitungsrohr geschoben, mit diesem ein kurzes Chlorcalciumrohr verbunden und dieses letztere wiederum mit einem mit konzentrierter Kalilauge zur Hälfte gefüllten Liebigschen Kugelapparat in Verbindung gebracht. An das freie Ende dieses Kugelapparats wurde noch, ganz nach Art des Apparats zur Elementaranalyse, eine U-förmige, mit Kalistückchen gefüllte Röhre gefügt. Behufs Ausführung der Analyse wurde das in dem Probierröhrchen befindliche Öl, meistenteils ungewogen, einige Male auch gewogen, durch sehr vorsichtiges, allmähliches Erwärmen zersetzt. Nach beendeter vollständiger Zersetzung, die am Aufhören der Gasentwicklung resp. am Zurücksteigen der Kalilauge erkannt werden konnte, wurde der im Probierröhrchen zurückgebliebene Schwefel schließlich bis zur beginnenden Destillation erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die an dem Probierröhrchen angebrachte verchlossene Glasröhre geöffnet und trockne Luft durch den ganzen Apparat hindurchgesaugt. Die Gewichtszunahme des Kugelapparates und der Kaliröhre mußte die Menge des Schwefelwasserstoffgases angeben, welche mit der Menge des zurückbleibenden Schwefels verglichen werden konnte.«

Bei der Nachprüfung dieser Methode fand ich aber, daß trotz sehr vorsichtigen Erhitzens etwas unzersetztes Wasserstoffpersulfid bis

in das Chlorcalciumrohr destillierte und die obere Kugel des Kaliapparates sich durch Polysulfidbildung (aus mit übergerissenem Wasserstoffpersulfid) tief gelb färbte. Dieselbe Erfahrung hatte übrigens schon Thénard gemacht, als er versuchte, das Persulfid durch Erhitzen zu zersetzen und den entstehenden Schwefelwasserstoff über Quecksilber aufzufangen; er schreibt: »Man mag es aber anfangen, wie man will, so wird immer ein Teil der Flüssigkeit mitgenommen, so daß das Gewicht des zurückbleibenden Schwefels und des Gases zusammengenommen dem Gewicht der angewandten Flüssigkeit nicht ganz entsprechen.«

Ich verfuhr nun in der Weise, daß ich die gas- bezw. dampfförmigen Zersetzungsprodukte ein zweites erhitztes Probierrohr passieren ließ, wodurch der Apparat folgende Form erhielt:



Figur 1.

Im Rohr A wurde das Wasserstoffpersulfid durch Erhitzen zersetzt, wobei ein Beschlag von hellgelben Tröpfchen bis in das Verbindungsrohr C destillierte. Am oberen Teil des mit einer kleinen Flamme erhitzten Rohres B bildete sich nach kurzer Dauer des Versuchs ein immer stärker werdender Schwefelbeschlag, wodurch bewiesen ist, daß mit dem Schwefelwasserstoff unzersetztes Wasserstoffpersulfid in Dampfform entweicht. Wegen der hohen Temperatur, der die Gase in Rohr B ausgesetzt wurden (ca. 500°), war es zur Vermeidung von Explosionen nötig, den Apparat vor dem Versuch mit indifferentem Gas zu füllen, bezw. die ganze Bestimmung in einem schwachen, inerten Gasstrom durchzuführen. Ich arbeitete bei sämtlichen Bestimmungen im schwachen Wasserstoffstrom, nachdem ich mich vorher überzeugt hatte, daß reiner Schwefel, in derselben Weise wie das zu analysierende Wasserstoffpersulfid behandelt, mit Wasserstoff keine wägbaren Mengen Schwefelwasserstoff entwickelt.

Erhitzt man Wasserstoffpersulfid vorsichtig im Reagensglas, so entwickelt es mehr oder minder stürmisch Schwefelwasserstoff, wird

dunkler, bedeutend zähflüssiger und braunstichiger gelb, während ein geringer Teil an die oberen Gefäßwände in Form hellgelber, glänzender Tröpfchen destilliert. Beim Abkühlen wird die Flüssigkeit wieder hell und leichter flüssig, erscheint aber etwas zähflüssiger als ursprünglich. Der dem Verhalten des Schwefels entsprechende Konsistenz- und Farbenwechsel läßt sich öfter hervorrufen, bis schließlich die Gasentwicklung beim Erwärmen schwächer wird und aufhört. Trotzdem ich nun bei einem Versuch bis zum Aufkochen des zurückbleibenden Schwefels erhitzt hatte, trat beim Wiedererhitzen des in der Kälte völlig fest gewordenen Rückstandes doch noch Schwefelwasserstoffgeruch auf; zur völligen Zersetzung der letzten Reste des Wasserstoffpersulfids ist wiederholtes Aufkochen des Schwefelrückstands nötig.

Bei Durchführung der Analyse wurde das abgewogene Wasserstoffpersulfid durch anfänglich sehr vorsichtiges Erhitzen zersetzt und nach dem Aufhören der Gasentwicklung der zurückbleibende Schwefel 4—5 mal zum Sieden erhitzt; dann wurde im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und schließlich kurze Zeit trockene, kohlensäurefreie Luft durchgeleitet.

3.4717 g Wasserstoffpersulfid, mit konzentrierter Salzsäure dargestellt, ergaben 0.6638 g Schwefelwasserstoff, entsprechend 19.12 % H_2S.

1.6572 g Wasserstoffpersulfid, mit konzentrierter Salzsäure dargestellt, ergaben 0.311 g Schwefelwasserstoff, entsprechend 18.77 % H_2S.

3.4410 g Wasserstoffpersulfid, mit verdünnter Salzsäure dargestellt, ergaben 0.6494 g Schwefelwasserstoff, entsprechend 18.88 % H_2S.

Der fast genau übereinstimmende Schwefelwasserstoffgehalt der beiden Produkte spricht für ihre Identität. Ihre Zusammensetzung liegt ungefähr in der Mitte zwischen H_2S_5 und H_2S_6 (vergl. Tabelle auf S. 14).

Der bei der Darstellung mit konzentrierter Salzsäure ausgeschiedene Schwefel verdankt also seine Bildung einer spontanen Zersetzung von primär entstandenem Wasserstoffpersulfid infolge der trotz starker Kühlung sehr heftigen Reaktion. Für die Darstellung ist also mäßig verdünnte Salzsäure vorzuziehen.

Bei der Herstellung in größerem Maßstab wurden folgende Mengenverhältnisse angewandt:

Polysulfidlösung aus 500 g $Na_2S.9H_2O$ und 250 g Schwefel (davon aufgenommen 225 g), zu 1 l aufgefüllt.

2 l Salzsäure (1.19), verdünnt mit ca. 2 l fein gemahlenem Eis.

Ausbeute 140—150 ccm Wasserstoffpersulfid.

Versuche über das Verhalten des rohen Wasserstoffpersulfids.

Das bei gewöhnlicher Temperatur dem Olivenöl ähnlich gefärbte und klar durchsichtige Produkt hat ungefähr die Konsistenz der konzentrierten Schwefelsäure. Der Geruch des frisch dargestellten ist, obwohl Augen und Schleimhäute durch die Dämpfe stark angegriffen werden, nicht so überaus unangenehm, wie er von verschiedenen Autoren geschildert wird; er erinnert etwas an Chlorschwefel und Campher. Die Versuche wurden, wo nichts Spezielles angegeben, ausschließlich mit frisch dargestelltem, durch mit Salzsäuregas behandeltes Calciumchlorid getrocknetem Produkt angestellt.

Durch stundenlanges Stehen bei Zimmertemperatur erleidet das Wasserstoffpersulfid keine sichtbare Veränderung; es zersetzt sich aber dabei doch ziemlich stark unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff, der bei ruhigem Stehen zum großen Teil gelöst bleibt. Abscheidung von Schwefel erfolgt erst, wenn die Zersetzung schon sehr weit fortgeschritten ist.

Verhalten beim Abkühlen: 10 ccm Wasserstoffpersulfid wurden in einem Reagensglas in eine Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther getaucht. Bei ca. — 20° trübte sich die Flüssigkeit etwas, erschien nur noch ganz blaß gelb gefärbt und nahm ungefähr Honigkonsistenz an; bei weiterer Abkühlung wurde die Masse immer blasser, trüber und zäher, sodaß sich bei ca — 70° das Toluolthermometer nur noch schwierig bewegen ließ; völliges Erstarren oder merkliche Abscheidung eines festen Körpers trat jedoch auch bei — 75° nicht ein.

Hervorzuheben ist, daß das stark abgekühlte Produkt bedeutend ausgeprägter nach Campher riecht als bei gewönlicher Temperatur. Beim Eintauchen des Gefäßes in flüßige Luft erstarrt das Wasserstoffpersulfid zu einer opaken, weißen, hornartigen Masse, die bei langsamem Wiedererwärmen allmählich plastisch und ohne bestimmten Schmelzpunkt wieder flüssig wird.

Über die Entzündlichkeit differieren die vorhandenen Literaturangaben etwas, wahrscheinlich infolge der verschiedenen Flüchtigkeit der Produkte, welche die verschiedenen Autoren in Händen hatten. Das von mir erhaltene Präparat konnte mittelst Streichholz nur schwer zur Entzündung gebracht werden. In Berührung mit einer Bunsenflamme entzündete es sich nach kurzer Zeit und verbrannte mit fahlblauer, an der Spitze rötlich gesäumter Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser.

Gewöhnlicher (rhombischer), feinzerriebener Schwefel wird von Wasserstoffpersulfid bei gewönlicher Temperatur nur sehr langsam aufgenommen. Erwärmt man, so löst sich der Schwefel unter Schwefelwasserstoffentwicklung, wobei das Persulfid zähflüssiger wird und sich dunkler färbt. Beim Wiederabkühlen trübt sich die Flüssigkeit etwas, wird wieder leichtflüssiger und färbt sich wieder so hell wie ursprünglich. In warmem Wasserstoffpersulfid lösen sich große Mengen Schwefel, der sich beim Abkühlen zum Teil wieder in kleinen glänzenden Krystallen ausscheidet.

Beim Überschichten mit reinem Wasser verändert sich das Wasserstoffpersulfid anfänglich nicht. Nach kurzer Zeit entsteht jedoch an der Berührungszone im Wasser eine weiße, trübe Schicht und allmählich tritt auch Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Das Wasserstoffpersulfid scheint sich in Wasser unter baldiger Zersetzung etwas zu lösen.

Die konservierende Wirkung von Salzsäure, besonders konzentrierter, ist schon durch Thénard und Sabatier genügend untersucht. Verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich ein; konzentrierte Salpetersäure oxydiert sehr energisch. Konzertrierte Schwefelsäure läßt sich ohne wahrnehmbare Reaktion mit Wasserstoffpersulfid durchschütteln. Die beiden Flüßigkeiten trennen sich beim Stehen wieder, die Schwefelsäure erscheint dann etwas weiß getrübt. Beim Umschütteln nach längerem Stehen tritt kräftiger Schwefeldioxydgeruch auf; die Schwefelsäure wird also langsam reduziert.

Die Zersetzung mit Alkalien ist bei frisch dargestelltem Wasserstoffpersulfid sehr energisch; bei stark schwefelhaltigem Produkt verläuft sie beträchtlich langsamer.

Verhalten gegen organische Lösungsmittel.

Die verschiedenen Literaturangaben über die Löslichkeit, besonders in Benzol, sind wohl durch den je nach Alter und Darstellung verschieden großen Schwefelgehalt des Wasserstoffpersulfids bedingt. Frisch dargestelltes Wasserstoffpersulfid ist mit Benzol in jedem Verhältnis klar mischbar. Ist es jedoch ca. 6 Stunden bei ca. 20° oder einige Tage bei 0° gestanden, so geht es auch mit viel Benzol nicht mehr ganz in Lösung; es bleiben unten schwere, gelbe, ölige Tropfen, die bei nochmaligem Behandeln mit frischem Benzol breiig werden und Schwefel abscheiden. Schwefelhaltiges Wasserstoffpersulfid bildet also mit Benzol ein zweiphasiges Verteilungsgleichgewicht. Dementsprechend

scheiden auch die anfänglich klaren Benzollösungen von frischem Wasserstoffpersulfid bei längerem Stehen ölige Tropfen ab.

Toluol, Xylol, auch Chloroform verhalten sich dem Benzol analog.

Äthylalkohol wirkt auf Wasserstoffpersulfid langsam zersetzend, ausgehend von der Berührungszone. Versetzt man eine nicht zu konzentrierte Lösung von Wasserstoffpersulfid in Benzol mit Alkohol, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet nach ca. 30 Sekunden große Mengen von schön irisierenden, farblosen, flachen Lamellen ab (die perlmutterglänzende Schwefelmodifikation Sabatiers), die beim Stehen oder Abfiltrieren nach kurzer Zeit mattgelb werden und in gewöhnlichen Schwefel übergehen. Konzentrierte Benzollösungen scheiden beim Eingießen in Alkohol stark zersetztes Wasserstoffpersulfid ab. Enthält der Alkohol Chlorwasserstoff, so ist die Zersetzung schwächer, die Ölabscheidung stärker; anscheinend verhindert die Salzsäure, daß das Wasserstoffpersulfid sich im Alkohol löst, bezw. mit diesem die von Sabatier angenommene labile Verbindung eingeht. — Gibt man zu einer konzentrierten alkoholischen Zinkchloridlösung Wasserstoffpersulfid und rührt um, so erwärmt sich die Masse und geht in einen weißen Brei über, der bei Zusatz von alkoholischer Salzsäure kräftig Schwefelwasserstoff entwickelt und stark schwefelhaltige Persulfidtropfen abscheidet. Wasserstoffpersulfid scheint sich also mit dem Alkohol unter der Einwirkung von Zinkchlorid zu einem säureunbeständigen Körper zu verbinden.

Methylalkohol verhält sich wie Äthylalkohol.

Amylalkohol bewirkt stürmische, fast explosionsartige Zersetzung des Wasserstoffpersulfids unter kräftiger Erwärmung und Hinterlassung von blasigem Schwefel. Aus Benzollösungen scheidet er perlmutterglänzenden Schwefel ab.

Äther und Essigester wirken nur langsam zersetzend.

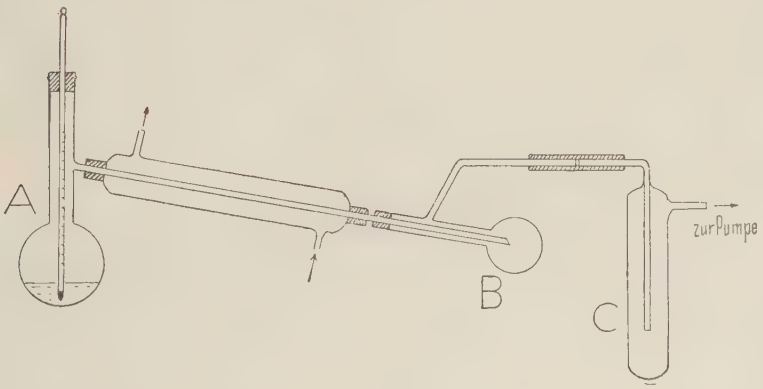
Etwas rascher zersetzt Aceton. Unter der Einwirkung von Zinkchlorid kondensiert er sich jedoch mit Wasserstoffpersulfid; es entsteht unter Erwärmung ein gelbstichig weißer Brei, der beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in ein etwas grünstichig hellgelbes, glänzendes, plastisches Harz übergeht. Beim Behandeln des Breies oder des Harzes mit alkoholischem Kali tritt unter Rotbraunfärbung penetranter Mercaptangeruch auf. Ketone kondensieren sich mit Wasserstoffpersulfid also anscheinend ähnlich den Aldehyden. Vergl. S. 35.

Versuche zur Fraktionierung des rohen Wasserstoffpersulfids.

Als Bestandteile des rohen Wasserstoffpersulfids kommen außer einem Wasserstoffpolysulfid oder wahrscheinlich einem Gemisch von Polysulfiden noch gelöster Schwefel und Schwefelwasserstoff in Betracht. Der Schwefelwasserstoff ist leicht durch Evakuieren entfernbar; die völlige Trennung des Persulfids vom Schwefel gelingt dagegen weder durch Abkühlung noch durch Anwendung von Lösungsmitteln. Ich versuchte deshalb, das Wasserstoffpersulfid nach dem Vorgang Sabatiers durch Vakuumdestillation zu fraktionieren.

Die starke Zersetzlichkeit des Körpers legt es nahe, in möglichst hohem Vakuum zu arbeiten; ich verwendete deshalb gleich zu den ersten Versuchen eine Quecksilberluftpumpe, die die Herstellung eines Vakuums von beliebiger Höhe ermöglichte.

Nach verschiedenen Abänderungen der Apparatur wurden mit nachstehend beschriebener Anordnung (Fig. 2) eine größere Anzahl von Versuchen durchgeführt:



Figur 2.

Der 250 ccm fassende Fraktionierkolben A ist durch ein 60 cm langes Kühlrohr, über das ein 30 cm langer Wasserkühler geschoben ist, mit der aus einem 50 ccm fassenden Fraktionierkolben bestehenden Vorlage B verbunden. An diese schließt sich das in einem mit flüssiger Luft beschickten Dewar-Gefäß stehende Gefäß C an, das den Zweck hat, leicht flüchtige, in Vorlage B nicht zurückgehaltene Destillate zu kondensieren. Die Dämpfe treten durch ein eingeschmolzenes Rohr ein, dessen Ende sich ca. 3 cm über dem Boden befindet,

und verdichten sich an der Wand fast vollständig. Zwischen das Gefäß C und die Pumpe wurden außer dem Manometer zur Absorption des Schwefelwasserstoffs zwei große, mit Natronkalk beschickte U-Röhren und schließlich noch ein Chlorcalciumrohr geschaltet. Das Thermometer im Kolben A befand sich in der Flüssigkeit. Eine Capillare ist wegen der lebhaften Schwefelwasserstoffentwicklung nicht nötig.

Zur Destillation wurden bei jedem Versuch 50 ccm frisch dargestelltes, sorgfältig getrocknetes Wasserstoffpersulfid verwendet. Zunächst wurde bei gewöhnlicher Temperatur evakuiert; dabei erfolgte lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung, die bald nachließ, also auf gelösten Schwefelwasserstoff zurückzuführen ist. Als das Vakuum ca. 2 mm erreicht hatte, begann ich den Destillierkolben langsam im Wasserbad anzuwärmen. Daraufhin wurde die Schwefelwasserstoffentwicklung wieder stärker, und am oberen Teil des Kolbens zeigte sich ein Beschlag von kleinen, fast farblosen Tröpfchen, gleichzeitig jedoch im Kühlrohr und in der Vorlage ein schwacher, weißer Schwefelbelag. Später entstanden im Kühlrohr kleine, stark lichtbrechende Tröpfchen, die beim Zusammenfließen den Schwefelbelag an der Unterseite des Rohrs zum Verschwinden brachten und sich nach und nach in Vorlage B sammelten. Als die Temperatur der Flüssigkeit im Destillierkolben 69° erreicht hatte, blieb sie längere Zeit konstant; die Destillation verlief dabei langsam, aber ziemlich regelmäßig. Nachdem jedoch ca. 6—8 ccm übergegangen waren, ließ die Dampfentwicklung nach, und zweckmäßig wurde dann die Destillation abgebrochen.

Von einer eigentlichen Destillation kann übrigens kaum die Rede sein; dafür verläuft die Operation viel zu langsam. Ferner dürfte, wenn die Flüssigkeit in wirklichem Sieden begriffen wäre, ihre Temperatur nicht längere Zeit konstant bleiben, da der sich im Destillationsrückstand immer mehr anhäufende Schwefel unbedingt eine fortwährende Siedepunktserhöhung bewirken müßte. Die Regulierung der Temperatur erfolgt, wie schon Sabatier bemerkte, durch die Zersetzung der Hauptmenge des Wasserstoffpersulfids, die sich in einer regelmäßigen Schwefelwasserstoffentwicklung äußert. Eine Beschleunigung des Prozesses ist nicht möglich, da bei stärkerer Temperatursteigerung die Flüssigkeit infolge lebhafterer Zersetzung überschäumt.

Das Auftreten des Schwefelbelages zu Anfang der Destillation läßt sich auch durch äußerst sorgfältige Reinigung der Apparatur mit Wasser, Salzsäure, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther und durch peinlichstes Trocknen nicht völlig vermeiden, und da dieser Schwefel

durch das überdestillierende Persulfid wieder gelöst wird, ist das Destillat nicht zur Analyse geeignet. Ich hielt die Schwefelabscheidung für die Folge einer geringen Alkalität des Glases und fand denn auch, daß sich das Entstehen des Belags vollständig vermeiden läßt, wenn unmittelbar vor jeder Destillation durch sämtliche Teile des Apparats ein Strom von trocknem Chlorwasserstoffgas geleitet wird.

Der im Lauf der Destillation immer zähflüssiger und dunkler gewordene Rückstand wird beim Abkühlen wieder heller und leichtflüssiger; beim Stehen scheidet sich dann, je nachdem mehr oder weniger Wasserstoffpersulfid abdestilliert worden war, Schwefel in verschiedener Menge, bald in Form von langen, monoklinen Prismen, bald rhombisch aus. Bei sehr langer Dauer der Destillation (über eine Stunde) erstarrte der Rückstand beim Abkühlen vollständig zu einem nur noch schwach nach Wasserstoffpersulfid riechenden Schwefelkuchen.

In dem Gefäß C fanden sich nach jeder Destillation ca. 2—3 ccm einer weißen, schneeartigen, beim Herausnehmen aus dem Dewar-Gefäß unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung zu einer fast farblosen Flüssigkeit schmelzenden Masse. Das geschmolzene Produkt war bei gewöhnlicher Temperatur ganz schwach gelblich, leicht beweglich und roch intensiv nach Campher und Schwefelwasserstoff. Als später die flüssige Luft im Dewar-Gefäß durch ein eben so gut wirkendes Gemisch von fester Kohlensäure und Äther ersetzt wurde, entstand im Gefäß C ein flüssiges Kondensat.

Das in Vorlage B erhaltene Destillat stellt eine schwach gelbe, ziemlich leichtflüssige, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem Geruch nach Chlorschwefel und Campher dar. Es hat einen ziemlich scharfen und durch Untersuchung von Produkten verschiedener Darstellungen als konstant befundenen Schmelzpunkt. Beim Abkühlen im Kohlensäureäthergemisch erstarrt es bei -51^{0} bis -54^{0} und schmilzt bei -53^{0} bis -52^{0}. Seine Zusammensetzung entspricht der eines Wasserstofftrisulfids:

1.876 g Substanz lieferten bei der Zersetzung nach der S. 16 beschriebenen Methode 0.639 g Schwefelwasserstoff, entsprechend 34.06% H_2S.

Ber. für H_2S_3: 34.70% H_2S.

Das Kondensat im Gefäß C hielt ich nun anfänglich auch für Wasserstofftrisulfid, das durch den Schwefelwasserstoff mit übergerissen sein konnte und kühlte, um dies zu vermeiden, bei einigen Versuchen Vorlage B mit Eis-Kochsalz-Mischung. Dadurch stieg die Ausbeute in Vorlage B, während sich in C nur sehr wenig Kondensat sammelte.

Das auf diese Weise in B erhaltene Produkt war aber in Kohlensäure-Äther-Gemisch nicht zum Erstarren zu bringen und stand bezüglich seiner Zusammensetzung zwischen den Verbindungen H_2S_2 und H_2S_3 (vergl. Tabelle auf S. 14):

1.6124 g Destillat ergaben 0.6598 g H_2S, entsprechend 40.92% H_2S.

Dasselbe Resultat hatte unter ähnlichen Bedingungen Sabatier (l. c.) erhalten.

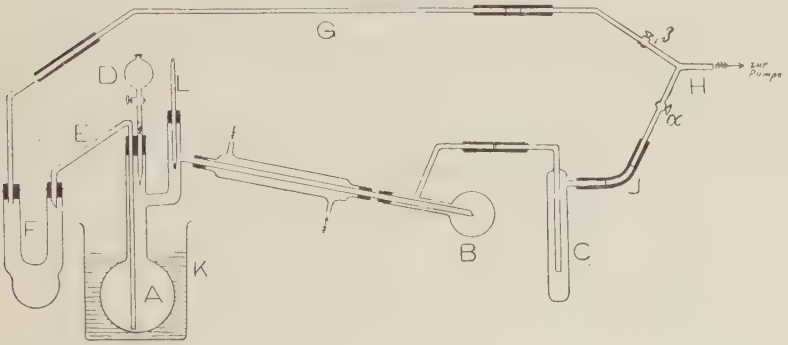
Auch wenn Vorlage B nur auf 0° bis +5° abgekühlt wurde, war das darin erhaltene Destillat in Kohlensäure-Äther-Mischung nicht zum Erstarren zu bringen.

Dies deutet darauf hin, daß sich in Vorlage B bei Zimmertemperatur reines Wasserstofftrisulfid kondensiert, während das Produkt in Vorlage C eine noch flüchtigere Verbindung, also höchstwahrscheinlich Wasserstoffdisulfid darstellt.

Der Beweis für diese Anschauung konnte mit den geringen Mengen Destillat (besonders in C), die nach der beschriebenen Methode erhalten wurden, nicht geführt werden. Die Produkte verschiedener Destillationen zu vereinigen, ist nicht angängig, da einerseits die Reinigung und Wiederinstandsetzung der Apparatur viel Sorgfalt und Zeit erfordert, andererseits die Untersuchung der Destillate wegen ihrer Zersetzlichkeit sofort nach der Darstellung ausgeführt werden muß. — Bei der Destillation größerer Mengen von Rohpersulfid wächst die Ausbeute an Destillat nicht in gleichem Maßstab; arbeitet man z. B. mit 100 ccm Rohpersulfid in einem 500 ccm-Fraktionierkolben, so verläuft wohl die Destillation anfänglich flott, wird aber bald schwächer und hört auf, trotzdem die Flüssigkeit im Kolben noch sehr stark schäumt. Augenscheinlich ist dies die Wirkung des sich im Rückstand anreichernden, die Destillationstemperatur stark erhöhenden Schwefels. Je kleinere Mengen Rohpersulfid man verwendet, und je rascher man sie auf die Destillationstemperatur ohne Gefahr des Übersteigens erwärmen kann, um so besser ist die relative Ausbeute. Schließlich gelangte ich zu folgender Anordnung, die die Destillation einer großen Anzahl kleiner Portionen im selben Apparat ohne Aufhebung des Vakuums ermöglicht (Fig. 3):

Der 300 ccm fassende Anschützkolben A ist wie früher mittels eines ca. 50 cm langen, mit Leitungswasser gekühlten Kühlrohrs mit der Vorlage B (Fraktionierkolben zu 150 ccm) verbunden, diese mit dem stark abzukühlenden Gefäß C. Andererseits steht der Anschützkolben A durch das bis auf den Boden reichende Rohr E mit einem unten erweiterten U-Rohr F in Verbindung. Zur Pumpe führt über Natronkalk-, Chlorcalciumröhren und Manometer das Gabelrohr H,

das durch entsprechende Stellung der Glashähne α und β entweder durch den Schlauch J mit dem Gefäß C oder durch Rohr G mit U Rohr F verbunden werden kann. Die Beschickung des Kolbens A erfolgt durch den unten capillar ausgezogenen Tropftrichter D.



Figur 3.

Die Handhabung des Apparats gestaltet sich in folgender Weise: Nachdem man durch die ganze Apparatur ca. 10 Minuten Chlorwasserstoffgas geleitet hat, erhitzt man das Glycerinbad K, in dem sich der Kolben A befindet, auf 110—125° und evakuiert (Hahn α offen, β geschlossen) mit der Wasserluftpumpe auf ca. 20 mm. Stärkeres Vakuum ist nicht nötig. Dann läßt man bei derselben Hahnstellung aus D 15 ccm Rohpersulfid langsam einlaufen.

Ca. 30 Sekunden nach dem Beginn des Einlaufens erfolgt lebhaftes Aufschäumen (nimmt man mehr als 15 ccm Wasserstoffpersulfid, so besteht Gefahr des Überschäumens) und Destillation in die Vorlage B in regelmäßiger Tropfenfolge. Die Temperatur der Dämpfe, abgelesen am Thermometer L, steigt dabei bis über 60° an. Bald läßt dann das Schäumen und die Destillation wieder nach; dann schließt man Hahn α und öffnet Hahn β. Nun wirkt das Vakuum durch Rohr G, Gefäß F und Rohr E und saugt fast den gesamten Destillationsrückstand in das U-Rohr F. Ist dies geschehen, so öffnet man wieder Hahn α, schließt β, läßt wieder 15 ccm Persulfid einlaufen usw. usw.

Das Verfahren charakterisiert sich, abgesehen von der Absaugevorrichtung für die Rückstände, als fraktionierte Destillation unter gleichzeitiger Gewinnung zweier Fraktionen, von denen die eine (H_2S_3) wegen der großen Siedepunktsdifferenz fast immer chemisch rein ist.

Die Ausbeute beträgt durchschnittlich aus 140 ccm Rohpersulfid:
42—44 ccm Destillat in Vorlage B (H_2S_3) und
12—14 » » » » C (Gemisch von H_2S_2 und etwas H_2S_3).

Wasserstofftrisulfid, H_2S_3.

Das in Vorlage B bei Zimmertemperatur aufgefangene Destillat erstarrte gewöhnlich bei — 51° bis — 54° zu einer etwas grünstichig weißen, krystallinischen Masse. Bei ruhigem Erstarren bilden sich an den Wänden des Gefäßes charakteristische, wavellitartige Warzen und Rosetten. In einigen Fällen wurde beobachtet, daß das Destillat erst unter — 60°, öfter z. B. bei — 64° bis — 68° erstarrte. Der Grund hierfür ist entweder in einem geringen Disulfidgehalt oder darin zu suchen, daß eine geringe Zersetzung eingetreten war und der dadurch gebildete und in Lösung gebliebene Schwefel die Schmelzpunktsdepression bewirkt hatte. In derartigen Fällen wurde, nachdem etwa die Hälfte bis $^2/_3$ des Destillats erstarrt waren, das noch Flüssige abgegossen; das ausgeschiedene Produkt zeigte dann direkt nach dem Wiederauftauen den konstanten

Erstarrungspunkt — 52° bis — 54°,
Schmelzpunkt — 53° bis — 52°.

Wurde ein derartiges, einmal ausgefrorenes Produkt zur Hälfte erstarren gelassen und das noch Flüssige abgegossen, so zeigten die beiden Fraktionen noch denselben Erstarrungs- und Schmelzpunkt.

Eine Probe des bei — 52° schmelzenden Produkts mit 10-prozentigem, stark schwefelhaltigem Rohpersulfid versetzt, ist in Kohlensäure-Äther-Mischung nicht mehr zum Erstarren zu bringen. Dasselbe ist der Fall, wenn man 5—10% rektifiziertes Wasserstoffdisulfid (s. u.) zugibt.

Analysen.

Hierzu wurden immer durch mindestens einmaliges Ausgefrieren gereinigte Produkte vom Schmp. — 53° bis — 52° verwendet. Wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung war zu jeder einzelnen Bestimmung die Darstellung neuen Materials erforderlich.

Schwefelwasserstoffbestimmung (in dem S. 16 beschriebenen Apparat): Da das Produkt viel zersetzlicher ist als Rohpersulfid, war bedeutend vorsichtigeres Erhitzen nötig.

3.5373 g Substanz ergaben 1.2111 g H_2S, entsprechend 34.24% H_2S.
Ber. für H_2S_3: 34.70% H_2S.

2.4909 g Substanz ergaben 0.8568 g H_2S, entsprechend 34.40% H_2S.

Ferner wurde der Wasserstoffgehalt durch Verbrennung bestimmt. Hierzu wurde ein Verbrennungsrohr von 22 mm innerer Weite mit einer 50 cm langen Schicht von fein gekörntem Bleichromat beschickt. Die Substanz befand sich in einem offenen Glasröhrchen, das in einem Porzellanschiffchen in die Röhre gebracht wurde. Bei vorsichtigem Anwärmen erfolgte die Verbrennung im schwachen Sauerstoffstrom sehr regelmäßig. Das Wasserstofftrisulfid zersetzte sich langsam im Röhrchen, an dessen Öffnung eine leuchtende blaue Flamme auftrat.

Das entstandene Wasser reagierte fast völlig neutral und gab mit Bariumchloridlösung nur eine ganz schwache Opaleszenz.

2.0469 g Substanz ergaben 0.3770 g H_2O, entsprechend 2.06% H.
Ber. für H_2S_3: 2.06% H.

0.9552 g Substanz ergaben 0.1753 g H_2O, entsprechend 2.04% H.

Zur Kontrolle wurde auch der Schwefel durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bestimmt. Da Wasserstofftrisulfid mit Salpetersäuredämpfen sehr heftig reagiert, wurde es in ein Röhrchen mit lose aufgesetztem Glasstopfen gebracht und die Salpetersäure vor dem Hineinbringen des Substanzröhrchens durch Abkühlung des Einschlußrohres in Kohlensäureäthermischung zum Erstarren gebracht.

0.7637 g Substanz ergaben 5.4725 g $BaSO_4$, entsprechend 98.20% S.
Ber. für H_2S_3: 97.95% S.

0.4343 g Substanz ergaben 3.1154 g $BaSO_4$, entsprechend 98.31% S.

Das Molekulargewicht des Wasserstofftrisulfids wurde, da die Verbindung auch im Vakuum nur zum Teil unzersetzt vergasbar ist, durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Benzol im Beckmannschen Apparat ermittelt.

Konstante für Benzol = 50.

0.1048 g Substanz bewirkten in 14.42 g Benzol eine Depression von 0.394°, entsprechend einem Mol.-Gew. = 92.3.

0.1585 g Substanz bewirkten in 14.42 g Benzol eine Depression von 0.550°, entsprechend einem Mol.-Gew. = 100.
Mol.-Gew. Ber. für H_2S_3: 98.2.

Eigenschaften des Wasserstofftrisulfids.

Das Wasserstofftrisulfid ist eine bei gewöhnlicher Temperatur hellgelbe, unter ca. 0° farblose Flüssigkeit. Es ist etwas leichter flüssig als Olivenöl und hat bei 15° das spez. Gew. 1.496. Der Geruch ist unangenehm scharf, erinnert an Chlorschwefel und, besonders in der Kälte, an Campher. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute stark. Bei tagelangem Stehen im Dunkeln tritt keine sichtbare Ver-

änderung ein; erwärmt man dann jedoch schwach oder schüttelt um, so entwickelt sich stürmisch Schwefelwasserstoff, der in übersättigter Lösung zurückgehalten worden war. Bei noch längerem Stehen wird die Flüssigkeit immer öliger und scheidet rhombischen Schwefel aus. Am Licht erfolgt die Zersetzung bedeutend rascher.

Beim Erwärmen färbt sich das Wasserstofftrisulfid dunkler, wird zäher und beginnt bei ca. 90° lebhaft Schwefelwasserstoff zu entwickeln, wobei an den oberen, kalten Teilen des Gefäßes geringe Mengen eines Destillats in Form schwach gelber Tröpfchen auftreten. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder weniger zähe und heller gelb. Das Wasserstofftrisulfid ist viel leichter entzündlich als das rohe Persulfid und brennt wie Schwefelkohlenstoff mit fahlblauer Flamme.

Beim Überschichten oder Schütteln mit destilliertem Wasser färbt sich dieses sofort weiß. Dasselbe ist bei verdünnter Salzsäure der Fall. Auch beim Überschichten mit konzentrierter Salzsäure (1.19) tritt an der Berührungsstelle nach kurzer Zeit eine geringfügige, weiße Trübung auf. Der konservierende Einfluß der Salzsäure vermag also die Zersetzung der labilen Substanz nicht völlig zu verhindern.

Durch Alkalien erfolgt noch heftigere Zersetzung als beim rohen Persulfid.

Konzentrierte Schwefelsäure reagiert beim Überschichten oder Durchschütteln nur langsam mit Wasserstofftrisulfid. Nach einigem Stehen tritt ziemlich kräftiger Schwefeldioxydgeruch auf.

Beim Eingießen in Alkohol zersetzt sich Wasserstofftrisulfid rapid. In salzsäurehaltigem Alkohol ist es etwas löslich; dabei erfolgt langsame Zersetzung unter Abscheidung von weißem Schwefel.

Amylalkohol bewirkt explosionsartige Zersetzung. Mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist Wasserstofftrisulfid in jedem Verhältnis mischbar. Die Lösungen sind relativ beständig. — Es löst bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen Schwefel, der beim Verdünnen mit Benzol wieder ausfällt.

Beim Auftropfen auf pulvriges, trocknes Silberoxyd erfolgt sofort explosionsartige Entzündung. Zurück bleibt grauschwarzes, krystallinisches Silbersulfid.

Wasserstoffdisulfid, H_2S_2.

Das Destillat in Vorlage C stellt eine in der Kälte völlig farblose und etwas trübe, bei gewöhnlicher Temperatur schwach gelbstichige, leicht bewegliche Flüssigkeit dar.

Eine Analyse durch Zersetzung in Schwefelwasserstoff und Schwefel ergab 46.77 % Schwefelwasserstoff. Die große Flüchtigkeit der Flüssigkeit machte die Bestimmung nach dieser Methode (Apparat S. 16) sehr schwierig und wenig zuverlässig.

Immerhin läßt sich aus diesem Resultat entnehmen, daß das Kondensat in Vorlage C durch mit übergerissenes H_2S_3 verunreinigtes H_2S_2 ist. Durch fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck läßt sich in der Tat aus dem Destillat reines Wasserstoffdisulfid isolieren. Beim Erhitzen im Fraktionierkolben steigt die Temperatur der Dämpfe rasch bis 74°, dann langsam unter lebhafter Destillation auf 77—78°, dann wieder rascher bis ca. 90°, worauf gewöhnlich die ganze Flüssigkeit unter Schwefelwasserstoffentwicklung aufschäumt. Die Fraktion von 74—77° ging bei nochmaliger Destillation bis auf einen geringen Rückstand bei 74—75° über (Barometerstand 758 mm). Sie bestand aus reinem Wasserstoffdisulfid.

Analysen:

Die Zersetzung in Schwefelwasserstoff und Schwefel (Apparat S. 16) ergab keine genauen Resultate, weil trotz sehr vorsichtigen Erhitzens viel unzersetztes H_2S_2 in das Chlorcalciumrohr bezw. den Kaliapparat destillierte. Ich änderte dann den Zersetzungsapparat in folgender Weise ab:

Ein Glasrohr von 2 cm innerem Durchmesser wurde auf der einen Seite verengt und dort mit einem kleinen Chlorcalciumrohr verbunden, an das sich der Kaliapparat anschloß. Im Rohr befand sich vom ausgezogenen Ende ab eine 30 cm lange Schicht von Glasstückchen zwischen Asbestpfropfen, die auf 400—500° erhitzt wurde. Die Zersetzung des Wasserstoffdisulfids erfolgte in einem Glasröhrchen, das in ein Porzellanschiffchen gelegt und im vorderen Drittel der Röhre im Wasserstoffstrom sehr vorsichtig erhitzt wurde.

Obwohl unter diesen Bedingungen kein Wasserstoffdisulfid mit übergerissen wurde (die Kalilauge blieb farblos), waren die Schwefelwasserstoffwerte schwankend und viel zu hoch. Dies klärte sich bei einem blinden Versuch auf, wobei nur Schwefel in einem Schiffchen verdampft wurde. Auf dem porösen Asbest und den Glasstückchen findet schon ungefähr bei dem Siedepunkt des Schwefels, sogar noch unterhalb, beträchtliche Synthese von Schwefelwasserstoff aus Schwefeldampf und Wasserstoff statt. Die Methode war also zur Analyse unbrauchbar.

Der Wasserstoff wurde dann wie beim Trisulfid durch vorsichtige Verbrennung im Bleichromatrohr bestimmt:

1.0601 g Substanz ergaben 0.2919 g H_2O, entsprechend 3.06% H.
1.1242 g Substanz ergaben 0.3067 g H_2O, entsprechend 3.06% H.

Ber. für H_2S_2: 3.05% H.

Die Schwefelbestimmung wurde ebenfalls wie beim Trisulfid ausgeführt.

0.3315 g Substanz ergaben 2.3480 g $BaSO_4$, entsprechend 97.28% S.

Ber. für H_2S_2: 96.95% S.

Wegen des relativ niedrigen Siedepunkts wurde eine Molekulargewichtsbestimmung im Apparat von Victor Meyer versucht (Heizflüssigkeit Wasser). Sie mißlang jedoch infolge Zersetzung des Wasserstoffdisulfids an den Gefäßwänden.

Die Bestimmung erfolgte dann auf kryoskopischem Wege, wie beim Wasserstofftrisulfid.

0.1165 g Substanz bewirkten in 14.87 g Benzol eine Depression von 0.61°, entsprechend einem Mol.-Gew. = 66.

0.2282 g Substanz bewirkten in 14.87 g Benzol eine Depression von 1.032°, entsprechend einem Mol.-Gew. = 74.

Mol.-Gew. Ber. für H_2S_2: 66.14.

Eigenschaften des Wasserstoffdisulfids.

Das Wasserstoffdisulfid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine wasserhelle, schwach gelbliche Flüssigkeit, die etwa die Konsistenz des Wassers hat. Unter 0° ist es farblos. Der Geruch ist dem des Trisulfids ähnlich, aber viel agressiver; die Dämpfe reizen Augen und Schleimhäute sehr stark. Im Kohlensäure-Äthergemisch ist die Verbindung nicht zum Erstarren zu bringen.

Das Wasserstoffdisulfid ist im allgemeinen reaktionsfähiger als das Trisulfid, entspricht aber in seinem chemischen Verhalten letzterem durchaus.

Bei 48-stündigem Stehen im Dunkeln oder 24-stündigem im Licht bei Zimmertemperatur zersetzt es sich vollständig unter Hinterlassung von rhombischem Schwefel. Wasserstoffdisulfid, das etwas Trisulfid enthält, z. B. das bei der Destillation erhaltene Rohprodukt, ist bedeutend beständiger.

Wasserstoffdisulfid ist noch leichter entzündlich als Wasserstofftrisulfid. Mit destilliertem Wasser zersetzt es sich ziemlich rasch, mit Alkalien stürmisch. Stürmische Zersetzung unter Aufbrausen erfolgt auch oft beim Eingießen in Gefäße, die vorher nicht mit Chlorwasserstoffgas behandelt wurden, oder beim Auftropfen auf die Haut, Filtrierpapier usw. Gegen verdünnte und konzentrierte Salzsäure verhält es sich wie das Trisulfid. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt

beim Schütteln ziemlich rasche Zersetzung unter Abscheidung von weißem, amorphem Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd. Beim Eingießen in Alkohol erfolgt rapide Zersetzung; am Boden sammelt sich das stark zersetzte Produkt als schweres, gelbes Öl. In salzsäurehaltigem Alkohol löst sich Wasserstoffdisulfid zunächst klar; die Lösung wird aber nach einigen Sekunden weiß getrübt und scheidet unter Schwefelwasserstoffentwicklung weißen, amorphen Schwefel aus. Mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äther ist Wasserstoffdisulfid in jedem Verhältnis unzersetzt mischbar. Die Lösungen sind farblos. Verdünnte ätherische Lösungen bleiben bei Zusatz von Alkohol klar, konzentrierte Lösungen zersetzen sich mit Alkohol rasch. Schwefel löst sich in H_2S_2 wie in H_2S_3 und fällt bei Zusatz mit Benzol wieder aus.

Mit Silberoxyd reagiert die Verbindung wie das Trisulfid.

Verhalten des Wasserstofftrisulfids bei der Vakuumdestillation.

Erwärmt man Wasserstofftrisulfid langsam im Vakuum, so zersetzt sich der größere Teil unter Schwefelabscheidung. Dagegen erhält man bessere Destillationsausbeuten, wenn man es in einen evakuierten, erhitzten Kolben fließen läßt (Apparatur S. 25).

30 ccm durch Ausgefrieren gereinigtes Wasserstofftrisulfid wurden in zwei Portionen zu 15 ccm im Vakuum destilliert. Die Temperatur des Glycerinbades betrug 100°, die Temperatur der Dämpfe im Maximum 54°, das Vakuum 20 mm. Dabei wurden erhalten in Vorlage B 15.5 ccm reines Wasserstofftrisulfid vom Schmp. 53—52°. In Vorlage C fanden sich 7 ccm einer Flüssigkeit, die durch Rektifizierung unter gewöhnlichem Druck 4.5 ccm Wasserstoffdisulfid vom Siedepunkt 75—76° ergaben. Die Identifizierung erfolgte noch durch Verbrennung:

1.2476 g Substanz ergaben 0.3457 g H_2O, entsprechend 3.08 % H.
Ber. für H_2S_2: 3.05 % H.

Hierdurch ist bewiesen, daß das Wasserstofftrisulfid durch Vakuumdestillation zum Teil zu Wasserstoffdisulfid abgebaut wird.

Der partielle Abbau des Wasserstofftrisulfids zu Wasserstoffdisulfid bei der Vakuumdestillation legt die Annahme nahe, daß das bei der Vakuumdestillation des Rohpersulfids entstehende Wasserstoffdisulfid durch Zersetzung primär gebildeten Trisulfids entstanden ist. Man kann noch weiter gehen und annehmen, daß das Wasserstofftrisulfid ebenfalls, oder wenigstens zum Teil, durch Abbau eines oder

mehrerer höherer Wasserstoffpersulfide entstanden ist. Dies wird durch folgende Überlegung sehr wahrscheinlich: Das für die Destillationen verwendete Rohpersulfid von 19 % H_2S war immer leicht löslich in Benzol. War dies nicht der Fall, schied sich also bei Zusatz von ca. 10 ccm Benzol zu 1 ccm Persulfid eine schwerflüssige, schwefelreiche Phase oder direkt ein weißer Niederschlag vom Schwefel ab, so war dies immer ein Zeichen dafür, daß die Darstellung des Rohpersulfids nicht richtig verlaufen war (zu hohe Temperatur, nicht genügendes Rühren usw.). Wäre das normal dargestellte Rohpersulfid als ein Gemisch von Wasserstofftrisulfid und Schwefel aufzufassen, so müßte es über 40 % Schwefel physikalisch gelöst enthalten und müßte beim Verdünnen mit Benzol Schwefel oder eine schwefelreiche Phase abscheiden. Die Hauptmenge des Schwefels ist also chemisch gebunden.

Es läßt sich also mit ziemlicher Gewißheit sagen, daß in dem Rohpersulfid ein höheres Wasserstoffpersulfid oder deren mehrere vorhanden sein müssen. Die Isolierung derartiger, nicht destillierbarer Produkte dürfte aber noch bedeutend schwieriger sein, als die im Vorstehenden beschriebene Reindarstellung der Verbindungen H_2S_3 und H_2S_2.

II. Teil.

Uber die Bildung von Dithiocarbonsäuren (Carbithiosäuren) aus Aldehyden und Wasserstoffpersulfid.

Kondensation von Benzaldehyd mit Wasserstoffpersulfid.

Hr. Dr. Bloch hatte schon vor mehreren Jahren konstatiert, daß aus Benzaldehyd und Wasserstoffpersulfid unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln, besonders Zinkchlorid, ein gelbes Harz entsteht, aus welchem sich durch Behandlung mit alkoholischem Alkali Dithiobenzoesäure (nach der Houbenschen Nomenklatur[1]) Phenylcarbithiosäure) gewinnen läßt. Auf seine Veranlassung übernahm ich die Ausarbeitung dieser Reaktion.

Zur Zeit der Ausführung dieser Versuche war die Darstellung von reinem H_2S_2 und H_2S_3 noch nicht möglich und es kam ausschließlich das im I. Teil beschriebene »rohe Wasserstoffpersulfid« zur Verwendung. Spätere Versuche ergaben, daß die reinen Verbindungen H_2S_2 und H_2S_3 das gleiche Produkt liefern; nur ist die Reaktion heftiger, besonders bei Wasserstoffdisulfid.

Setzt man gepulvertes Zinkchlorid zu einer Mischung von Benzaldehyd und Wasserstoffpersulfid, so tritt kräftige Erwärmung ein; das Zinkchlorid verwandelt sich in eine rosa Paste, über der sich eine zähe, blaß bräunlichgelbe Masse befindet. Letztere ist das eigentliche Kondensationsprodukt; die rosa Masse entsteht auch aus Benzaldehyd allein mit Zinkchlorid und ist allem Anschein nach ein hochmolekulares Kondensationsprodukt desselben. Um die Bildung dieses Nebenproduktes, sowie eine allzu hohe Erwärmung des Reaktionsgemisches möglichst zu vermeiden, gibt man zweckmäßig den Benzaldehyd in kleinen Portionen zu der Mischung von Wasserstoffpersulfid und Zinkchlorid; ferner empfiehlt sich die Anwendung eines Verdünnungsmittels, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, am besten Benzol.

Es wurde also in folgender Weise verfahren: 100 ccm Wasserstoffpersulfid (ca. 168 g) wurden in 400 ccm Benzol gelöst, 100 g gepulvertes Zinkchlorid eingetragen und unter kräftigem Umschütteln 106 g Benzaldehyd in Portionen zu ca 20 ccm zugegeben. Die nach jedesmaliger Zugabe von Benzaldehyd auftretende Erwärmung wurde durch Wasserkühlung gemäßigt. Nach einstündigem Stehen der

[1]) Ber. **39**, 3219.

Mischung unter öfterem Durchschütteln wurden noch 50 g Zinkchlorid zugegeben, die nur noch schwache Erwärmung hervorriefen. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur zeigte sich an Stelle des Zinkchlorids eine hellrosa Paste, darüber eine zähflüssige, trüb gelbe Masse, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad vermehrte. Die oben befindliche Benzollösung war klar bernsteingelb. Es wurde ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann etwas heißes Wasser zugegeben und ca. 3 Stunden mit Wasserdampf behandelt. Das abdestillierende Benzol roch erst nach Schwefelwasserstoff, dann nach Benzaldehyd. Zurück blieb ein zähflüssiges, orangebraunes, dem Kolophonium ähnliches Harz, das beim Eingießen in kaltes Wasser amorph und glasig erstarrte. Destilliert man nicht lange genug, so bleibt das Harz beim Abkühlen zäh, zu glänzenden Fäden ausziehbar, und ist schwieriger zu verarbeiten. Ausbeute: 250 g Harz.

Das Kondensationsprodukt ist geruchlos; beim Kochen mit Wasser, worin es völlig unlöslich ist, tritt schwacher Benzaldehydgeruch auf. Es schmilzt nach langsamem Erweichen bei 80—90° und zersetzt sich von ca. 120° ab unter Gasentwicklung. Bei höherem Erhitzen entwickelt es unangenehm stechend riechende Dämpfe und verbrennt mit rußender Flamme unter starker Schwefeldioxydentwicklung. In Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther, Aceton ist es sehr wenig löslich, besser löslich in Benzol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Ziemlich gut löst heißes Nitrobenzol unter Dunkelfärbung, ebenso heißes Anilin unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Aus keinem Lösungsmittel gelingt die Ausscheidung eines krystallisierbaren Produkts.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nur langsam ein; beim Erwärmen auf 100° erfolgt Schwefeldioxydentwicklung unter schwacher Gelbfärbung der Säure. In wäßriger Kalilauge ist das Harz auch beim Kochen unlöslich. Von alkoholischem Kali wird es in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher fast völlig mit intensiv braunoranger Farbe gelöst.

Verarbeitung des Harzes.

Das fein gepulverte Harz wurde 2 Stunden mit der dreifachen Gewichtsmenge gesättigten alkoholischen Kalis geschüttelt, wobei unter anfänglicher Erwärmung eine trübe, intensiv braunorange Lösung entstand, die durch Asbest gesaugt wurde. Der mit Alkohol wiederholt nachgewaschene Rückstand bestand zum größeren Teil aus Schwefel, enthielt aber noch Thiosulfat und Sulfid.

Die Isolierung der Dithiobenzoesäure aus dem alkoholisch-alkalischen Filtrat gelingt am besten in Form des Bleisalzes. Ich verfuhr dabei nach zwei Methoden:

A. Durch direkte Umsetzung.

In die Lösung wird Kohlensäure eingeleitet, wobei sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung durch massenhaft abgeschiedenes Monokalium- und Kaliumäthylcarbonat breiig wird. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol nach, destilliert aus dem Filtrat den größten Teil des Alkohols im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbad ab und verdünnt mit Wasser. Fügt man dann zu der Lösung unter gutem Umschütteln tropfenweise Bleiacetatlösung, so entsteht anfänglich ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid; bei vorsichtigem weiterem Zusatz von Bleilösung entsteht bald ein roter Niederschlag von Bleidithiobenzoat. Ist dieser Punkt erreicht, so saugt man das mit etwas Dithiobenzoat vermischte Bleisulfid ab und gibt zum Filtrat überschüssige Bleilösung, wobei sich das Bleisalz, vermischt mit etwas Bleicarbonat, als schön mennigroter Niederschlag abscheidet. Man saugt ab, entfernt das Bleicarbonat mit Essigsäure und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther nach.

B. Über die freie Säure.

Man destilliert aus dem alkoholisch-alkalischen Filtrat den größten Teil des Alkohols auf dem Wasserbad ab, verdünnt mit Wasser und versetzt die Flüssigkeit in einem großen Scheidetrichter zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit wäßriger, schwefliger Säure; dabei scheidet sich auch ein Teil der Dithiobenzoesäure als lila Trübung aus. Setzt man dann verdünnte Salzsäure zu, so fällt die gesamte Dithiosäure als schweres, dunkelviolettrotes Öl zu Boden, und die überstehende Flüssigkeit erscheint nach kurzer Zeit klar und farblos. Man läßt dann die Säure in Benzol laufen, gießt die dunkelrote Lösung von etwas abgeschiedenem (in der Säure gelöst gewesenem) Schwefel ab und schüttelt mit einer aus Bleiacetatlösung und überschüssiger Kalilauge dargestellten alkalischen Bleilösung. Es scheidet sich sofort das mennigrote Bleidithiobenzoat aus, das abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Die abgesaugte Benzollösung ist noch braun gefärbt, scheidet aber bei weiterem Schütteln mit alkalischer Bleilösung kein Bleisalz mehr ab. Bei der Destillation mit Wasserdampf hinterläßt sie eine klebrige, braune Masse, wahrscheinlich ein Verharzungsprodukt der freien Säure.

Methode B ist etwas komplizierter als Methode A, liefert aber direkt ein fast chemisch reines Produkt. Die Ausbeute an Bleisalz

beträgt in beiden Fällen 70—75% der Theorie, auf Benzaldehyd berechnet.

Die Untersuchungen der Dithiobenzoesäure (Phenylcarbithiosäure) und ihrer Derivate bestätigte im wesentlichen die nach Abschluß dieser Arbeit publizierten Resultate Houbens (Ber. **39**, 3219). Vergl. dort auch die Geschichte der Säure, sowie die Nomenklatur dieser Verbindungen.

Phenylcarbithiosaures Blei, $Pb(CS_2.C_6H_5)_2$.

Der mennigrote, mit Alkohol und Äther gewaschene Niederschlag zeigt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure eine bräunlich rote Farbe. Er ist völlig unlöslich im Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol und Äther, besser löslich in siedendem Benzol, noch besser in siedendem Xylol; dabei erfolgt geringe Zersetzung unter Bildung von Bleisulfid. Aus der Xylollösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in glänzenden, roten Nädelchen aus. Noch besser als in Xylol ist die Löslichkeit in siedendem Nitrobenzol, doch ist dabei auch die Zersetzung erheblicher.

Bei ca. 200° schmilzt das Salz zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen stechend riechende Dämpfe entwickelt und mit rußender Flamme brennt. Beim Kochen mit Wasser, verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure verändert es sich nicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe, die beim Erwärmen über rotbraun in braun übergeht. Kalte, verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein; mit siedender, verdünnter oder kalter, konzentrierter Salpetersäure erfolgt lebhafte Reaktion unter Schwefelabscheidung. Beim Schütteln mit Schwefelwasserstoffwasser verändert es sich nicht; dagegen erfolgt mit Alkalisulfidlösungen momentan Umsetzung zu Bleisulfid und Alkaliphenylcarbithionat. Diese Reaktion ist der beste Weg, um vom Bleisalz zu anderen Derivaten der Phenylcarbithiosäure zu gelangen.

Zur Analyse wurde das Bleisalz zweimal aus Xylol umkrystallisiert und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Bleibestimmung erfolgte durch vorsichtiges Veraschen im Porzellantiegel, wiederholtes Abrauchen des Rückstandes mit konzentrierter Salpetersäure und schließlich Schwefelsäure.

0.3206 g Substanz ergaben 0.1907 g $PbSO_4$, entsprechend 40.63% Pb.
Ber. für $Pb.C_{14}H_{10}O_4$: 40.35% Pb.

Verbrennung (im Bleichromatrohr):

0.4181 g Substanz ergaben 0.5045 g CO_2 und 0.0873 g H_2O.
Ber. C 32.75, H 1.95.
Gef. » 32.91, » 2.32.

Bleibestimmung in einem nicht umkrystallisierten Produkt:

0.3750 g Substanz ergaben 0.2252 g $PbSO_4$, entsprechend 41.03% Pb.

Weitere Salze der Phenylcarbithiosäure.

Kaliumsalz: Zur Darstellung wurden 20 g Bleisalz mit einer zur völligen Umsetzung nicht ausreichenden wäßrigen Lösung von 4 g (theoretisch nötig 4.6 g) reinem Kaliumsulfid einige Zeit geschüttelt und von dem Bleisulfid abgesaugt. Das Filtrat ist rotstichig orangebraun. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad erfolgt teilweise Verharzung; es hinterbleibt eine orangebraune, glänzende Haut, die sich in Wasser nur teilweise mit orangebrauner Farbe löst. Ebenso ist der Abdampfrückstand in Alkohol und Äther zum Teil löslich; es gelingt aber in keinem Fall, das Kaliumsalz krystallisiert zu erhalten. Mit verdünnter Salzsäure scheidet die Kaliumsalzlösung die freie Säure in dunkelvioletten Tropfen ab.

Mit Bleiacetatlösung entsteht ein sehr reines Bleisalz.

Bleibestimmung:

0.5802 g Substanz ergaben 0.3432 g $PbSO_4$, entsprechend 40.35% Pb.

Ber.: 40.35% Pb.

Die Haltbarkeit der wäßrigen Kaliumsalzlösung ist ziemlich gut. Nach zweimonatlichem Stehen in gut verschlossenem Gefäß gab eine Lösung mit Bleiacetat noch einen rein mennigroten Niederschlag; erst nach 5 Monaten war sie völlig zersetzt und unter Schwefelabscheidung farblos geworden.

Das Natriumsalz ist in Darstellung und Eigenschaften dem Kaliumsalz völlig analog.

Die Darstellung der übrigen Phenylcarbithionate erfolgt am besten durch Umsetzen der Kaliumsalzlösung mit Metallsalzlösungen.

Mit Lösungen von Barium-, Strontium-, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat gibt die Kalisalzlösung keinen Niederschlag. Das Zinksalz entsteht mit Zinkchloridlösung als ockergelber Niederschlag. Es ist löslich in Alkohol und Benzol und krystallisiert aus letzterem in gelben Nädelchen. Mit Manganchlorid entsteht ein schmutzig brauner, mit Nickelchlorid ein blauschwarzer, mit Kobaltchlorid ein schwarzbrauner, mit Kupfersulfat ein braunschwarzer, mit Stannochlorid ein mattbräunlicher, mit Antimontrichlorid ein mattorangegelber, mit Wismutnitrat ein gelboranger Niederschlag. Die Niederschläge mit Ferro- und Ferrichlorid sind dunkelgrün und lösen sich in Äther leicht mit sehr schön smaragdgrüner Farbe. Das Quecksilbersalz ist ein schmutzig ockergelber Niederschlag und krystallisiert aus Alkohol in

gelbbraunen Blättchen, aus Benzol in glänzenden braunen Nadeln und Blättchen.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde eine aus 37 g Bleisalz und 7.5 g Kaliumsulfid dargestellte Kaliumsalzlösung mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt (bei Anwendung der sauer reagierenden Silbernitratlösung fällt immer etwas freie Säure mit). Das als schokoladebrauner Niederschlag ausfallende Salz ist nicht sehr beständig. Es riecht in feuchtem Zustand nach Benzaldehyd, ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Äther und zersetzt sich beim Erwärmen mit organischem Lösungsmittel unter Bildung von Silbersulfid.

Phenylcarbithiosäure, $C_6H_5—\overset{\overset{S}{\|}}{C}—SH$.

Die Lösungen der Alkalisalze werden bei Zusatz von kalter, verdünnter Salzsäure milchig rosa und scheiden dann die freie Säure als dunkelviolettrotes, schweres Öl ab. Die Säure verharzt an der Luft sehr rasch zu einem mißfarbig braunvioletten, in Alkali unlöslichen Körper und ist deshalb nicht gut analysierbar. Ihr Geruch ist unangenehm stechend schweflig. Von organischen Lösungsmitteln wird sie sehr leicht aufgenommen; charakteristisch ist die schön carminrote Farbe der ätherischen Lösung.

Die Phenylcarbithiosäure ist eine ziemlich starke Säure und wird durch Essigsäure nicht vollständig aus ihren Salzen frei gemacht, wie folgender Versuch zeigt: Versetzt man eine mit Äther überschichtete Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure und schüttelt um, so wird die ganze Säure violettrot vom Äther aufgenommen, die untere Schicht erscheint völlig klar und farblos; verwendet man aber statt der Salzsäure Essigsäure, so bleibt die untere Schicht mißfarbig orangebraun. Umgekehrt färbt sich eine Natriumacetatlösung beim Schütteln mit der ätherischen Lösung der Säure orangebraun.

In Anilin löst sich die Säure mit rotgelber, beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoffentwicklung in hellgelb übergehender Farbe. Bei Zusatz von Alkohol fällt ein rötlichbraunes, nicht krystallisierbares Harz aus.

Es wurde noch versucht, durch Einleiten von trocknem Ammoniak in eine durch längeres Stehen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Lösung der Säure in Benzol reines Ammoniumsalz darzustellen; dabei entstanden jedoch nur harzige, braune Produkte.

Methylester, $C_6H_5.CS_2.CH_3$.

Geringe Mengen des Bleisalzes lassen sich durch Erwärmen mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Dimethylsulfat direkt in

den Methylester überführen. Bei Anwendung von mehr Bleisalz tritt jedoch nur partielle Umsetzung ein.

Zur Darstellung des Methylesters wurden 31 g Bleisalz mit einer Lösung von 6.5 g Kaliumsulfid umgesetzt, zu der entstandenen Kaliumsalzlösung 5 ccm 15-prozentige Kalilauge, dann 15 g Dimethylsulfat gegeben und umgeschüttelt; fast momentan erfolgte Entfärbung und Abscheidung eines roten, schweren Öles. Die Mischung wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad unter öfterem Umschütteln erwärmt und dann mit Wasserdampf destilliert, wobei das rote Öl langsam, aber vollständig überging. Das Wasserdampfdestillat wurde in Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum rektifiziert. Es ging bei 22 mm Druck bei 152—155°, bei nochmaliger Destillation bei 154—157° über.

Der Methylester bildet eine schön rote, klar durchsichtige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit. Der Geruch ist eigentümlich unangenehm, nebenbei etwas gewürzhaft. Bei gewöhnlichem Druck siedet der Ester bei 275—280° unter teilweiser Zersetzung. Mit Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin usw. ist er in allen Verhältnissen mischbar. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit trübgelber Farbe. Durch heißes Wasser wird er nicht verändert, auch nicht durch längeres Kochen mit wäßrigem Kaliumhydroxyd. Alkoholisches Kali verseift in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch; dabei tritt penetranter Mercaptangeruch auf. Beim Stehen an der Luft nimmt der Ester Sauerstoff auf, ohne jedoch zu verharzen; im zugeschmolzenen Glasrohr ist er anscheinend unbegrenzt haltbar.

Bei einigen Versuchen zur Schwefelbestimmung durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure im Rohr fand ich regelmäßig nur etwas über die Hälfte des theoretisch enthaltenen Schwefels:

0.1915 g Substanz ergaben 0.2708 g $BaSO_4$, entsprechend 19.38% S.

Ber. für $C_8H_8S_2$: 38.10% S.

Dies rührt jedenfalls davon her, daß die Methylgruppe mit dem daran sitzenden Schwefel bei der Oxydation in Methansulfosäure übergeht, die durch konzentrierte Salpetersäure nur sehr schwierig zerstörbar und durch Bariumchlorid nicht fällbar ist.

Die Bestimmung wurde dann in der Weise ausgeführt, daß die durch Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr erhaltene Lösung mit Soda neutralisiert, in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand mit überschüssigem Natriumcarbonat und Natriumnitrat geschmolzen wurde; dann wurde so lange mit Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Chlorgeruch verschwunden war und die verdünnte Lösung mit Bariumchlorid gefällt.

0.2579 g Substanz ergaben 0.7242 g $BaSO_4$, entsprechend 38.50% S.

Ber. für $C_8H_8S_2$: 38.10% S.

Die Verbrennung im Bleichromatrohr ergab, wahrscheinlich wegen der Sauerstoffaufnahme aus der Luft, zu niedrige Werte für C und H:

0.4087 g Substanz ergaben 0.8431 g CO_2 und 0.1650 g H_2O.

Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.26, » 4.49.

Ein Versuch zur Darstellung des Anilids durch Erhitzen des Methylesters mit Anilin ergab keinen faßbaren Körper.

Houben und Pohl (l. c.) hatten aus dem Natriumsalz und Dimethylsulfat ebenfalls ein rotes Öl erhalten, das sich jedoch bei der Vakuumdestillation völlig zersetzte.

Dies rührt wahrscheinlich davon her, daß sie ihr Präparat nicht mit Wasserdampf destillierten. Der Ester scheint trotz längeren Erwärmens mit verdünntem Alkali hartnäckig Dimethylsulfat oder Verseifungsprodukte desselben zurückzuhalten, die bei der Destillation zersetzend wirken, und von denen er nur durch Wasserdampfdestillation getrennt werden kann.

Äthylester, $C_6H_5.CS_2.C_2H_5$.

Das Bleisalz der Phenylcarbithiosäure setzt sich bei längerem Erwärmen mit Äthyljodid und Alkohol nur unvollständig um.

Zur Darstellung des Äthylesters wurden 14.5 g Silbersalz mit 20 g Äthyljodid und 50 g Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei eine übelriechende rote Lösung und ein schwarzer, zum Teil krystallinischer Niederschlag entstand. Aus der filtrierten Lösung wurde der Alkohol und ein Teil des Jodäthyls im Wasserstoffstrom abdestilliert und das zurückbleibende rote Öl mit Wasserdampf destilliert. Das rote Wasserdampfdestillat wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich wurden Äther und noch vorhandenes Äthyljodid im Wasserstofftstrom abdestilliert. Der zurückbleibende Ester ging bei einem Vakuum von 13 mm bei 158—162°, bei 19 mm bei 165—168° über.

In seinen Eigenschaften gleicht der Äthylester, abgesehen von der etwas geringeren Flüchtigkeit mit Wasserdampf, dem Methylester.

Die Schwefelbestimmung wurde wie beim Methylester durchgeführt.

0.1306 g Substanz ergaben 0.3407 g $BaSO_4$, entsprechend 35.75% S.

Ber. für $C_9H_{10}S_2$: 35.17% S.

Verbrennung im Bleichromatrohre:

0.3017 g Substanz ergaben 0.6526 g CO_2 und 0.1386 g H_2O.

Ber. C 59.34, H 5.49.
Gef. » 58.96, » 5.11.

Kondensation von Salicylaldehyd mit Wasserstoffpersulfid.

Salicylaldehyd ist mit Wasserstoffpersulfid analog dem Benzaldehyd zu einem harzigen Produkt kondensierbar, welches bei der Einwirkung von alkoholischem Kali das Kaliumsalz der *o*-Oxyphenylcarbithiosäure liefert[1]).

Die Isolierung dieser Säure machte bedeutend mehr Schwierigkeiten als die der Phenylcarbithiosäure, da bei jeder Gelegenheit mit der Säure oder ihren Salzen ein amorphes Verharzungsprodukt auftrat.

Zu einer mit 30 g Zinkchlorid versetzten Lösung von 40 ccm Wasserstoffpersulfid in 100 ccm Benzol wurden nach und nach unter fortwährendem Umschütteln 50 g Salicylaldehyd gegeben, wobei sich die Mischung erwärmte und das Zinkchlorid in eine rötliche Paste überging. Nachdem sich die Mischung wieder abgekühlt hatte, wurden noch 30 g Zinkchlorid zugefügt, die nur noch geringe Erwärmung bewirkten. Nach 12-stündigem Stehen bestand die Mischung aus drei Schichten: unten eine rosa Paste, darüber eine zähe, gelbe Flüssigkeit, oben eine leicht bewegliche, hellgelbe Benzollösung. Es wurde dann eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich die am Boden befindliche Paste tief rot färbte und die mittlere, zähe Schicht sich beträchtlich vermehrte. Schließlich wurde das Benzol mit Wasserdampf abdestilliert. Zurück blieb eine rote Paste, die beim Eingießen in kaltes Wasser zu einem ziegelroten Harzkuchen erstarrte. Das Harz war spröd, zeigte muscheligen Bruch und ließ sich zu einem violettstichig roten Pulver zerreiben. Ausbeute 125 g.

Bei der Untersuchung des Harzes ergab sich, im Gegensatz zu dem Benzaldehydharz, ein beträchtlicher Zinkgehalt. Mit alkoholischem Kali ging der größte Teil in Lösung, zurück blieb eine bordeauxrote, schmierige Masse.

---

[1]) Der Name Dithiosalicylsäure ist bereits für die Phenyldisulfid-*o*,*o*'-dicarbonsäure, $HO_2C.C_6H_4.S.S.C_6H_4.CO_2H$, in Gebrauch; vergl. Beilstein, 3. Aufl., Ergänzungsbd. II, S. 900.

Ich verfuhr dann zur Erzielung eines zinkfreien Harzes in folgender Weise:

Angewandt 80 ccm Wasserstoffpersulfid,
300 » Benzol,
80 g Salicylaldehyd,
zweimal 50 » Zinkchlorid.

Dabei traten dieselben Erscheinungen auf wie beim ersten Versuch.

Es wurde nun nicht das ganze Gemisch zusammen verarbeitet, sondern zunächst die Benzollösung abgegossen und für sich mit Wasserdampf destilliert. Dabei hinterblieb ein schwach bräunlichgelbes, durchscheinendes Harz (I). Ausbeute 61 g.

Die über der roten Chlorzinkpaste befindliche zähe Flüssigkeit wurde mit heißem Wasser losgespült und ebenfalls für sich mit Wasserdampf destilliert. Es hinterblieb ebenfalls ein nur schwach gefärbtes Harz (II). Ausbeute 97 g.

Das Produkt war dem Harz I völlig gleich und wurde mit diesem zusammen weiter verarbeitet.

Die im Kolben festhaftende rote Chlorzinkpaste gab bei der Wasserdampfdestillation 48 g eines lachsroten, opaken, stark zinkhaltigen Harzes, das sich nicht so gut wie die beiden anderen Harze verarbeiten ließ und deshalb getrennt behandelt wurde. Die rote Farbe dürfte von einem aus Salicylaldehyd mit Zinkchlorid entstehendem Kondensationsprodukt herrühren.

Verarbeitung des Harzes.

Harz I und II wurden fein gepulvert und mit 150 ccm gesättigten alkoholischen Kalis geschüttelt. Unter anfänglicher Erwärmung entstand eine trübe, tief bräunlich orangerote Lösung. Beim Absaugen durch Asbest und Nachwaschen mit Alkohol hinterblieb ein schwach crême gefärbter Rückstand, aus dem sich mit Wasser Thiosulfat und etwas Polysulfid extrahieren ließ. Das in Wasser unlösliche bestand außer Schwefel aus einem in Sodalösung unlöslichen, in Ätzalkalien löslichen und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder fällbaren Harz.

In das alkoholisch-alkalische Filtrat wurde nun 6 Stunden lang Kohlensäure eingeleitet, wobei sich ziemlich viel Schwefelwasserstoff entwickelte und Abscheidung von großen Mengen Monokalium- und Kaliumäthylcarbonat erfolgte. Der abgesaugte Niederschlag enthielt wieder ziemlich beträchtliche Mengen des in Sodalösung unlöslichen, in Ätzalkalien löslichen Harzes.

Aus dem Filtrat wurde ein Teil des Alkohols im Kohlensäurestrom abdestilliert und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Dabei

entstand ein schmutzig bräunlicher Niederschlag, der sich nach dem Absaugen wieder als ein Gemisch von Schwefel mit dem oben erwähnten, in Alkali löslichen Harz erwies.

Die Aufarbeitung des Filtrats wurde nun zunächst über die freie Säure versucht. Ich kühlte einen Teil der Lösung in einem Kolben unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff auf -10^0 ab und ließ dann vorsichtig verdünnte Salzsäure einfließen. Unter Schwefelwasserstoffentwicklung entstand ein orangegelber, krümliger Niederschlag, der rasch abgesaugt und mit Eiswasser ausgewaschen wurde. Der Niederschlag war in Ätzalkalien vollständig, in Sodalösung jedoch nur zum Teil mit orangebrauner Farbe löslich. Ich versuchte, die Säure durch Extraktion mit Sodalösung von dem Nebenprodukt zu trennen, erhielt aber dabei wegen der rasch fortschreitenden Verharzung nur geringe Ausbeuten.

Das Verharzungsprodukt scheint durch Oxydation zu entstehen. Seine Löslichkeit in Ätzalkalien und die Unlöslichkeit in Alkalicarbonaten deuten darauf hin, daß es noch die phenolische Hydroxylgruppe enthält. Es ist durch wiederholtes Lösen in Kalilauge und Ausfällen mit Kohlensäure fast weiß zu gewinnen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es klebrig, unter 0^0 wird es fest. In Äther ist es leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Eine qualitative Probe ergab starken Schwefelgehalt.

Am vorteilhaftesten läßt sich die Weiterverarbeitung der wäßrig-alkoholischen, unreinen Kaliumsalzlösung (s. oben) über das Bleisalz bewerkstelligen.

Die Lösung wurde mit überschüssiger Bleiacetatlösung versetzt und der entstandene amorphe, gelbbraune Niederschlag abgesaugt und erst mit Essigsäure (zur Entfernung von Bleicarbonat), dann mit Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen auf Ton zeigte der Niederschlag eine lederbraune Farbe.

Aus der alkoholischen Waschflüssigkeit schied sich beim Verdünnen mit Wasser wieder das bekannte Verharzungsprodukt aus.

Blei-*o*-oxyphenylcarbithionat, $Pb.[S_2C.C_6H_4(OH)]_2$.

Das Bleisalz ist bedeutend unbeständiger als das Phenylcarbithionat. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich vollständig. In warmem Alkohol und Chloroform ist es unter teilweiser Zersetzung etwas löslich; die Lösungen scheiden beim Abkühlen sehr geringe Mengen bräunlicher Nädelchen ab. Besser ist die Löslichkeit in heißem Benzol, noch besser in siedendem Xylol; bei letzterem ist allerdings auch die Zersetzung am stärksten. Aus Benzol krystalli-

siert es in orangegelben, aus Xylol in etwas dunkler gefärbten und kleineren Nädelchen.

Zur Gewinnung von nicht ganz 1 g des aus Xylol umkrystallisierten Produktes mußten über 100 g Rohbleisalz geopfert werden. Die Umkrystallisierung mußte in kleinen Portionen vorgenommen werden.

Die im Vakuum über Schwefelsäure auf Gewichtskonstanz gebrachten Kryställchen halten hartnäckig etwas Xylol zurück.

Die Bleibestimmung erfolgte durch vorsichtiges Veraschen und Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure.

0.1817 g Substanz ergaben 0.1025 g $PbSO_4$, entsprechend 38.52 % Pb.
Ber. für $Pb.C_{14}H_{10}O_2S_4$: 37.95 % Pb.

Verbrennung im Bleichromatrohr:

0.2776 g Substanz ergaben 0.3215 g CO_2 und 0.0600 g H_2O.
Ber. C 30.81, H 1.85.
Gef. » 31.91, » 2.40.

Für die Schwefelbestimmung in organischen bleihaltigen Substanzen hat Mulder[1]) Oxydation der Substanz mit Salpetersäure, Ammoniumnitrat und einer gewogenen Menge Bleinitrat und Verglühen zu einem Gemisch von Bleioxyd und Bleisulfat vorgeschlagen. Die an sich wenig zuverlässig erscheinende Methode ist hier nicht anwendbar, da die mit Salpetersäure entstehenden Nitrokörper bei höherem Erhitzen mit dem Bleinitrat sehr heftig reagieren.

Auf Anraten des Hrn. Prof. Rosenheim versuchte ich dann, den Schwefel durch Erhitzen des Bleisalzes im Chlorstrom zu bestimmen. Zur Anwendung gelangte der von Schaefer[2]) beschriebene Apparat.

Der im Schiffchen verbliebene Rückstand, sowie die mit in das erste Péligot-Rohr destillierten organischen Chlorierungsprodukte erwiesen sich als schwefelfrei.

0.2021 g Substanz ergaben 0.3573 g $BaSO_4$, entsprechend 24.28 % S.
Ber. 23.52 % S.

Der zu hohe Blei- und Schwefelgehalt erklärt sich dadurch, daß sich in der heißen Xylollösung noch nach der Filtration etwas Bleisalz unter Bildung von Bleisulfid zersetzt. In der Tat erscheint das Bleisalz aus langsam erkalteten Xylollösungen dunkler als das aus rasch abgekühlten.

---

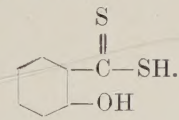
[1]) Journ. f. prakt. Chem. **106**, 444.
[2]) Ztschr. f. analyt. Chem. **45**, 145.

Die Bestimmung des Schwefels durch Erhitzen im Chlorstrom dürfte für die Analyse organischer Bleisalze allgemein verwendbar sein und vielleicht auch bei anderen Substanzen, die sich nach der Methode von Carius schwer zersetzen lassen, gute Dienste leisten. Selbstverständlich sind immer Rückstand und die eventuell entstehenden organischen Destillationsprodukte auf Schwefelgehalt zu prüfen.

Durch Schütteln des Bleisalzes mit einer zur völligen Umsetzung nicht genügenden Lösung von reinem Kaliumsulfid erhält man eine reine, bräunlichorange Kaliumsalzlösung. Die Reaktion der Lösung ist alkalisch. Das sonst überall auftretende Verharzungsprodukt ist nur spurenweise enthalten, da sich bei längerem Einleiten von Kohlensäure nur ein schwacher Beschlag an den Wänden absetzt. Das Salz ist durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad nicht krystallisierbar und verharzt dabei zum Teil.

Reaktionen mit Metallsalzlösungen. Zinkchlorid: orangegelber, flockiger, beim Stehen dunkler werdender Niederschlag. Ferrichlorid: dunkel russischgrüner Niederschlag. Kupfersulfat: rötlich-schwarzbrauner Niederschlag. Bleiacetat: schön rotbrauner Niederschlag. Quecksilberchlorid: schön orangebrauner, beim Erwärmen mißfarbig braun werdender Niederschlag. Silbernitrat: rötlich braunschwarzer Niederschlag.

o-Oxyphenylcarbithiosäure,



Zur Darstellung der freien Säure ließ ich in eine reine Kaliumsalzlösung unter Durchleiten von Wasserstoff und Eiskühlung langsam verdünnte Salzsäure fließen. Es entstand ein orangegelber, zum Unterschied von dem früher aus der rohen Kaliumsalzlösung erhaltenen krystallinischer Niederschlag, der rasch abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde.

Die Säure ist in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Essigester, Benzol sehr leicht mit bräunlich oranger Farbe löslich und krystallisiert daraus beim Eindunsten unter teilweiser Verharzung; zum Teil scheidet sie sich als bald erstarrendes Öl ab. Am besten krystallisiert sie aus Ligroin in schönen, hell orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 46—50°. In Wasser ist die Säure etwas mit schwach rötlichcremer Farbe löslich. Leicht löslich ist sie in Kalilauge, frisch dargestellt auch in Sodalösung. Sind die Krystalle zirka einen Tag im Exsic-

cator gestanden, so lösen sie sich nur noch zum größeren Teil in Sodalösung; es hinterbleibt ein amorpher, mißfarbig orangegelber Rückstand, der sich bis auf etwas freien Schwefel in wäßrigem Kaliumhydroxyd löst und aus der Lösung durch Kohlensäure wieder fällbar ist, also wohl das oftmals erhaltene Harz darstellt. Die verdünnte alkoholische Lösung der Säure gibt mit verdünnter, wäßriger Ferrichloridlösung einen schön grünen Niederschlag, der rasch dunkelgraugrün, mit überschüssigem Ferrichlorid violettstichig grau wird.

Zur Analyse wurde die einmal aus Ligroin umkrystallisierte Säure nochmals in Ligroin aufgenommen, von dem amorphen Rückstand schnell abgesaugt, möglichst rasch im Vakuum über Paraffin eingedunstet und bis zur Gewichtskonstanz darin belassen.

Schwefelbestimmung mit Salpetersäure im Rohr:

0.2399 g Substanz ergaben 0.6607 g $BaSO_4$, entsprechend 37.74 % S.

Ber. für $C_7H_6OS_2$: 37.65 % S.

Verbrennung im Bleichromatrohr:

0.4530 g Substanz ergaben 0.8132 g CO_2 und 0.1479 g H_2O.

Ber. C 49.41, H 3.53.

Gef. » 48.96, » 3.62.

Das in Ligroin unlösliche Verharzungsprodukt zeigte denselben Schwefelgehalt wie die freie Säure:

0.1847 g Substanz ergaben 0.5078 g $BaSO_4$, entsprechend 37.70 % S.

Hrn. Dr. I. Bloch, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sage ich herzlichen Dank. Ferner bin ich den HHrn. Prof. Dr. A. Rosenheim und Prof. Dr. R. J. Meyer, in deren Institut die Untersuchung durchgeführt wurde, für manchen guten Rat sehr zu Dank verpflichtet.